

M. Blanchard
Souvenir affectueux.
Ch. Lauth

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. CHARLES LAUTH,

ADMINISTRATEUR HONORAIRE DE LA MANUFACTURE DE SEVRES.

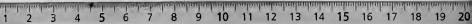


110,137

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1892



INDEX.

	Pages
A. RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.....	6
I. <i>Sur les dérivés méthylés de l'aniline</i>	6
Sur la diméthylaniline.....	6
Matières colorantes dérivées de la diméthylaniline.....	7
Vert de méthyle.....	8
Constitution du violet de Paris.....	9
II. <i>Dérivés du toluène et du xylène; applications du chlorure de benzyle</i>	10
III. <i>Dérivés colorés de l'aniline</i>	12
Modes divers de formation de la rosaniline.....	12
Réactions diverses de la rosaniline.....	13
Sur la mauvéine.....	14
IV. <i>Sur la thionine et ses dérivés, nouvelle classe de matières colorantes</i>	14
V. <i>Mémoires divers sur la série aromatique</i>	15
Action des chlorhydrates d'essence de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline.....	15
Action de l'acide chlorhydrique sur les ammoniacales composées.....	16
Sur la formation des onilides.....	16
Sur l'oxydation des corps azotiques.....	17
Sur la sulfobenzide diamidée et ses dérivés.....	17
Sur les produits d'oxydation de la diméthylaniline.....	17
Sur une benzidine tétraméthyl-méta-diamidée.....	18
Sur un nouveau mode de préparation de l'amidosulfarime.....	19
Sur la formation de l'elizarime.....	19
VI. <i>Mémoires sur divers sujets</i>	19
Préparation de l'acide urique et de la murexide.....	19
Recherche des amines aromatiques au moyen de leurs réactions colorées.....	20
Sur un mode de purification des eaux d'égout de Paris.....	21

	Pages
B. RECHERCHES SUR LA TEINTURE ET L'IMPRESSION DES TISSUS.....	22
I. <i>Application du porporate d'annuaulique à la teinture et à l'impression du coton</i>	22
II. <i>Sur un vert au sulfate de cobalt</i>	23
III. <i>Sur le noir d'aniline</i>	23
IV. <i>Sur les propriétés du soufre comme mordant de teinture</i>	26
C. RECHERCHES DE CRIMIE MINÉRALE; ÉTUDES SUR LA PORCELAINE.....	29
I. <i>Observations générales</i>	30
<i>Méthode suivie pour les essais de laboratoire</i>	30
<i>Mesures pyrométriques</i>	31
<i>Fours à flammes renversées</i>	32
II. <i>Porcelaine nouvelle</i>	32
<i>Sur les couvertes de porcelaine et la fusibilité des silicates</i>	36
<i>Rouges de grand feu, flammés et éclatons</i>	36
<i>Bleus sous couverte</i>	42
<i>Sur les craquelés</i>	44
<i>Sur les couleurs de moules</i>	46
III. <i>Porcelaine tendre</i>	47
IV. <i>Porcelaine dure</i>	51
<i>Sur le bleu de Sèvres</i>	51
<i>Sur la couverte écaille</i>	52
<i>Sur l'émail bleu-noir et ses applications</i>	53
PUBLICATIONS ET OUVRAGES DIVERS.....	54
DISTINCTIONS HONORIFIQUES.....	55



NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. CHARLES LAUTH,

Administrateur honoraire de la Manufacture de Sèvres.

Mes travaux scientifiques peuvent être classés en trois séries :

- A. *Recherches sur la Chimie organique.*
- B. *Recherches sur la Chimie minérale.*
- C. *Recherches sur la teinture.*

Mes premiers travaux, ceux qui ont trait à la murexide, datent de 1856; ils ont été entrepris au Conservatoire des Arts et Métiers, dans le laboratoire de M. Persoz auprès duquel je remplissais les fonctions de préparateur-adjoint. J'avais été, auparavant, l'élève et le préparateur de Gerhardt à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Après cinq années passées ensuite dans l'industrie, j'ai fondé à Paris un laboratoire particulier d'où sont datées presque toutes mes autres publications de Chimie organique. En 1879, j'ai été appelé à la direction de la Manufacture nationale de Sèvres; c'est dans cet établissement que j'ai fait les expériences dont je réunis les résultats sous le titre de : *Recherches sur la Chimie minérale.*

La plupart de mes travaux sont présentés dans cette Notice sous la forme généralement adoptée pour ce genre de publications; il m'a semblé cependant que le caractère un peu spécial de certains d'entre eux m'autorisait à donner à leur exposé un développement plus grand qu'il n'est d'usage de le faire; j'ai pensé aussi qu'il serait intéressant

de signaler, au sujet de mes recherches sur les dérivés méthylés de l'aniline (p. 29) ainsi qu'à propos du noir d'aniline (p. 25), les conséquences industrielles ou commerciales qu'elles ont entraînées, et de montrer par des chiffres l'importance qu'a acquise la production artificielle des matières colorantes. On ne peut s'empêcher, lorsqu'on se rappelle que ces matières dérivent du goudron de houille, c'est-à-dire d'un produit considéré il y a peu d'années encore comme un résidu encombrant, sans valeur aucune, d'être frappé de l'intérêt que présente l'étude d'une branche de la Chimie qui a pu produire, créer faudrait-il dire, une telle somme de richesses.

C'est assurément l'un des exemples les plus remarquables de l'influence exercée sur l'industrie par les progrès et les développements de la Science pure; ces résultats ne sauraient, en effet, découler de recherches purement empiriques : ce n'est que par l'étude approfondie des transformations si variées et souvent si complexes de la matière que le chimiste peut réussir dans la carrière ingrate de l'inventeur. L'alliance de plus en plus intime de la Science et de l'Industrie s'impose : elle est indispensable au progrès et au bien-être de l'humanité.

A. — RECHERCHES DE CHIMIE ORGANIQUE.

I. — SUR LES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS DE L'ANILINE.

Sur la diméthylaniline et l'hydrate de triméthylphénylammonium (*Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 448; 1867). — *Matières colorantes dérivées de la diméthylaniline* (*Répertoire de Chimie appliquée*, p. 345, 1861. *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 363; 1867. *Dictionnaire de Chimie de Paris*, article: ANILINE, et 1^{er} Supplément, p. 155 et suivantes. *Bulletin de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, 1874). — *Vert de méthylaniline* (*Comptes rendus*, 10 juin 1872 et 16 juin 1873. *Dictionnaire de Paris*, 1^{er} Supplément, p. 164). — *Constitution du violet de Paris* (*Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1209, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 489).

Sur la diméthylaniline et l'hydrate de triméthylphénylammonium

La facilité avec laquelle l'aniline donne des dérivés colorés sous

l'influence des agents d'oxydation m'a porté à étudier l'action qu'exercerait, au point de vue de la genèse des matières colorantes, l'introduction de radicaux alcooliques dans cette amine. A cet effet, j'ai fait réagir l'iodure de méthyle sur l'aniline et j'ai constaté que les dérivés méthylés ainsi obtenus se transforment en violet dans les conditions où l'aniline elle-même donne du rouge.

Ces premières observations datent de 1861; elles ont été l'origine d'une série de recherches scientifiques qui se continuent encore à l'heure actuelle, et l'objet d'une exploitation industrielle des plus importantes.

On prépare les dérivés méthylés de l'aniline, selon la méthode de M. Berthelot, en chauffant, dans des autoclaves, du chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool méthylique (MM. Poirrier et Bardy). J'ai étudié le produit de cette réaction et j'ai constaté qu'il renferme, à côté de la monométhylaniline, un corps qui n'avait pas encore été signalé, la diméthylaniline. C'est une base liquide, énergique, formant avec les acides des sels très déliquescents; traitée par l'iodure de méthyle, elle forme l'iodure de triméthylphénylammonium dont j'ai isolé l'hydrate, substance qui possède les propriétés générales de cette classe de composés : sous l'influence de la chaleur notamment, elle se décompose en reproduisant la diméthylaniline; plusieurs de ses sels, le chlorhydrate, le sulfate, le chloroplatinate, le dichromate ont été décrits et analysés.

Matières colorantes dérivées de la diméthylaniline.

La diméthylaniline, soumise à l'action des agents de déshydrogénation, se transforme avec la plus grande facilité en matières colorantes : parmi les procédés que j'ai fait connaître, celui qui est devenu classique, en quelque sorte, consiste à mélanger cette amine de chlorure de cuivre et d'une grande quantité de sable quartzeux, puis à former avec le tout des pains qu'on chauffe à 40° environ; dans ces conditions, la diméthylaniline donne naissance à une matière colorante à laquelle on a donné le nom de *violet de Paris*; on la débarrasse du cuivre par le sulfure de sodium et on la purifie par dissolutions et précipitations au sel marin.

C'est une substance extrêmement riche, que la beauté de sa nuance a fait employer sur une grande échelle pour la teinture des étoffes (je rappellerai aussi l'intéressante application qui en a été faite dans l'étude microscopique des éléments anatomiques).

Sous l'action de divers agents chimiques, elle est apte à se transformer en d'autres couleurs; aussi la fabrique-t-on non seulement pour être utilisée elle-même directement dans les ateliers de teinture, mais encore comme matière première destinée à d'autres préparations. Ainsi, en lui enlevant une partie du méthyle qu'elle renferme, on la transforme en une couleur mauve; j'ai obtenu par l'action du permanganate de potasse un corps d'un beau violet rouge dont la formation s'explique ainsi.

Au contraire, en introduisant dans le violet de Paris de nouvelles quantités de méthyle ou d'autres radicaux alcooliques, on produit des violets presque bleus; la substitution du benzyle au méthyle donne notamment des couleurs d'un violet bleu qui ont, en outre, l'avantage de se fixer sur les fibres animales en présence des acides, qualité fort appréciée des teinturiers (voir p. 11).

Vert de méthyle.

On peut pousser plus loin ce genre de réactions: on sait que l'iode de méthyle se combine au violet dérivé de la fuchsine pour donner un iodométhylate qui est, non plus un violet, mais bien un vert. J'ai constaté, en 1868, qu'il en est de même avec le violet de Paris et qu'il se transforme très facilement en vert. Il était intéressant de voir si l'iode, qui, comme je viens de le dire, fait partie constituante du vert, est réellement nécessaire à son existence; nous avons établi, M. Baubigny et moi, que l'iode de méthyle peut sans inconvénient être remplacé par d'autres éthers méthyliques; nous avons été ainsi amenés à remplacer le *vert à l'iode* par le *vert de méthyle* ou *vert lumière*, qui est un chlorométhylate de pararosaniline hexaméthylée; nous le préparons par l'action du nitrate de méthyle sur le violet de Paris.

Ces dernières recherches ont eu comme conséquence de supprimer l'iode dans ces fabrications et de faire tomber son prix du taux excès-

sif de 120^{fr} le kilogramme à son cours normal de 10^{fr}, au grand avantage de son emploi et de ses applications thérapeutiques.

Comme on le voit, l'étude que j'ai faite de la diméthylaniline et de ses dérivés a eu des résultats intéressants; elle n'a pas été sans influence sur les découvertes faites depuis, du bleu méthylène, des colorants aziniques et des indophénols.

L'importance industrielle des couleurs de diméthylaniline mérite d'être signalée; d'après les procédés les plus récents, la production des violets et du vert depuis 1867 jusqu'en 1891 représente une valeur d'au moins 150 millions de francs, chiffre qui serait bien autrement élevé si les prix d'origine s'étaient maintenus, car le violet, qui se vendait 170^{fr} à 200^{fr} le kilogramme, ne représente plus aujourd'hui qu'une valeur de 10^{fr} le kilogramme, nouvel exemple de la facilité avec laquelle l'industrie sait vaincre les difficultés des premiers débuts et produire économiquement les substances les plus complexes.

Constitution du violet de Paris.

Le violet de Paris est constitué par un mélange de chlorhydrate de penta et d'hexaméthylrosaniline; il résulte de la condensation de trois molécules de diméthylaniline. On explique sa formation en admettant que le groupe méthyle de l'une de ces molécules est partiellement oxydé, donnant ainsi naissance au carbone central autour duquel viennent se grouper les restes des autres molécules.

Ces faits sont admis aujourd'hui par tous les chimistes. Il n'en a pas été ainsi à l'origine : à la suite des travaux de A.-W. Hofmann, on considérait la présence simultanée de deux amines, l'aniline et la toluidine, comme indispensable à la formation des matières colorantes, et l'on affirmait en conséquence que le violet de Paris dérive d'un mélange de diméthylaniline et de diméthyltoluidine. J'ai fait voir que cette opinion est inexacte, que c'est bien de la seule diméthylaniline qu'il dérive et que la présence de toute autre amine est au contraire nuisible à son développement. Pour le prouver, la séparation de deux bases aussi voisines étant très difficile, j'ai imaginé le procédé suivant : l'amine commerciale a été traitée à l'ébullition par de l'acide chlorhy-

drique sec; sous cette influence le méthyle est enlevé à l'état de chlorure; le résidu s'est trouvé formé de chlorhydrate d'aniline pur sans traces de toluidine (en arrêtant la décomposition à moitié chemin, on produit de la monométhylaniline; c'est le moyen suivi industriellement pour la préparation de cette base). La diméthylaniline employée dans la fabrication du violet de Paris ne renferme donc ni toluidine, ni méthyltoluidine; cette matière colorante dérive directement de l'aniline et n'est pas identique avec celle qu'on obtient par l'action de l'iodeure de méthyle sur la fuchsine. J'ai fait connaître, en outre, à ce sujet, diverses réactions qui différencient nettement les deux produits.

II. — DÉRIVÉS DU TOLUÈNE ET DU XYLÈNE.

Applications du chlorure de benzyle (*Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 347, 1866; t. VII, p. 108; t. VII, p. 233; t. VII, p. 105; t. XV, p. 156. *Dictionnaire de Chimie de Furtz*, Supplément, p. 158 et 161).

D'après la théorie de Kékulé, les corps qu'on obtient par substitution des halogènes à l'hydrogène dans les carbures homologues de la benzine diffèrent les uns des autres selon que ces substitutions sont effectuées dans le noyau benzénique ou dans les chaînes latérales. A l'appui de cette théorie, nous avons fait connaître, M. Grimaux et moi, les faits suivants : lorsqu'on fait réagir le brome sur le toluène, à froid, on obtient des dérivés bromés d'une stabilité telle qu'ils résistent à l'action de la potasse fondante; si la réaction a lieu à chaud, il ne se forme pas trace de ces bromures et les corps obtenus sont au contraire d'une grande mobilité : ils font la double décomposition avec les sels organiques, comme les éthers de la série grasse, dont ils possèdent les propriétés générales; dans le premier cas on a obtenu le toluène bromé C^6H^4Br, CH^3 , dans le second, le bromure de benzyle C^6H^5, CH^2Br . Le brome est stable lorsqu'il est fixé dans la chaîne centrale; il est mobile lorsqu'il est fixé à la chaîne latérale.

Nous avons appliqué cette même réaction au xylène et préparé des dérivés mono et dichlorés de ce carbure; le xylène monochloré C^6H^4, CH^3Cl, CH^3 donne aisément, par double décomposition, l'acétate de tolyle et par oxydation l'aldéhyde tolylique.

La netteté avec laquelle ces phénomènes se produisent nous a

portés à chercher une méthode industrielle pour la préparation du chlorure de benzyle dont nous entrevoyions de nombreuses applications. Ce procédé consiste à faire passer un courant de chlore dans la vapeur du toluène bouillant, en maintenant la température de cette vapeur entre 110° et 140°, pour éviter la formation de produits sur-chlorés; lorsque la température a atteint 140°, on distille et l'on chlore à nouveau les portions passant avant 170°; les rendements sont presque théoriques.

Nous avons montré que le chlorure de benzyle, soumis à l'action d'agents oxydants comme l'acide nitrique ou mieux encore le nitrate de plomb, se transforme intégralement en aldéhyde benzoïque ou *essence d'amandes amères*; l'industrie a largement profité de ces données et a produit, sur une vaste échelle, non seulement cette substance si utile dans la parfumerie et la préparation des couleurs, mais encore l'acide benzoïque dont les emplois sont également nombreux et qu'on ne pouvait obtenir jusqu'alors que par le traitement des urines des herbivores. La méthode que nous avons indiquée pour la préparation de l'aldéhyde benzoïque est générale; elle permet d'obtenir avec les hydrocarbures chlorés les aldéhydes aromatiques correspondantes.

Dans la Note que j'analyse, nous indiquons ensuite le mode de formation et les propriétés de divers éthers, le phénate, le valérate, ainsi que la préparation de l'alcool benzylique.

Enfin nous montrons que le chlorure de benzyle réagit sur la rosaniline et la transforme en un violet d'une très belle nuance.

J'ai fait connaître depuis d'autres applications de ce chlorure; par son action sur la pararosaniline pentaméthylée (violet de Paris), il donne, ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, des violets bleus, très riches et plus résistants que les couleurs similaires à l'influence des acides; réagissant sur l'aniline ou la toluidine, il forme de la dibenzylaniline ou de la dibenzyltoluidine qui, traitées par des agents d'oxydation convenables, se transforment en une belle matière colorante verte, le vert de Paris (Lauth et Bardy); il se dégage en même temps de fortes quantités d'aldéhyde benzoïque; la production de ce corps, dans ces conditions, permet de rapprocher la formation du vert de Paris de celle du vert malachite. (On sait que ce dernier produit résulte de la condensation de la diméthylaniline et de l'essence d'amandes amères.)

L'introduction du chlorure de benzyle dans l'industrie a eu des conséquences de diverses natures : on prépare avec ce corps des couleurs solides, grâce à son poids moléculaire élevé; on remplace avec lui les iodures alcooliques dans la fabrication des matières colorantes.

Il est aujourd'hui d'un emploi constant et régulier dans l'industrie des produits chimiques.

III. — DÉRIVÉS COLORÉS DE L'ANILINE.

Modes divers de formation de la rosaniline (*Répertoire de Chimie appliquée*, 1860, p. 307; 1861, p. 275 et 416. — *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, décembre 1859, novembre 1862, mai 1866. — *Traité des matières colorantes de Schützenberger*, t. I, p. 467, 469, 491. — *Dictionnaire de Wurtz*, et 1^{er} Supplément, article ANILINE). **Réactions diverses de la rosaniline** (*Répertoire de Chimie appliquée*, 1861, p. 274 et 331. — *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, décembre 1860. — *Traité des matières colorantes de Schützenberger*, t. I, p. 543). **Sur la mauvéine** (*Répertoire de Chimie appliquée*, 1860, p. 307).

Modes divers de formation de la rosaniline.

1. Lorsqu'on chauffe l'aniline en présence d'une petite quantité d'acide nitrique, aux environs de 180°, on voit la masse se colorer peu à peu et devenir finalement d'un rouge intense presque noir; il s'est produit ainsi de la rosaniline, qu'on extrait et qu'on purifie par des précipitations au sel marin (Lauth et Depouilly). Ce mode de préparation a reçu une application industrielle d'une certaine importance; il a été, depuis, remplacé par le procédé à l'acide arsénique.

2. J'ai, à la même époque, étudié l'action de l'acide iodique sur l'aniline et j'ai fait connaître les conditions dans lesquelles se forment des matières colorantes.

3. En 1859, j'ai montré que la rosaniline se produit en quantités considérables lorsqu'on fait réagir le tétrachlorure de carbone sur l'aniline à 170°-180°, dans un appareil à reflux, de façon que les vapeurs de chlorure retombent dans l'aniline. A.-W. Hofmann avait

déjà observé ce fait, en opérant en vase clos, mais dans ces conditions il ne se forme que des traces de rosaniline.

4. Un mode de préparation plus intéressant est celui que j'ai signalé en 1861; il consiste à mettre en présence de l'aniline, de la nitrobenzine et du protochlorure d'étain. Ce procédé, modifié par la simple substitution du fer à l'étain, est un de ceux que l'industrie emploie couramment aujourd'hui.

5. J'ai signalé enfin la formation de la rosaniline lorsqu'on chauffe l'acide rosolique avec l'aniline. Cette expérience s'explique aujourd'hui qu'on connaît les relations intimes qui existent entre ces deux corps.

Réactions diverses de la rosaniline.

1. Lorsqu'on fait réagir à chaud l'acide hypophosphoreux sur une solution aqueuse de rosaniline ou d'un de ses sels, on obtient une liqueur incolore qui reprend sa couleur rouge à l'air ou sous l'influence des agents d'oxydation. L'acide hypophosphoreux agit évidemment comme réducteur et donne naissance à la leucaniline : c'est un moyen commode et rapide de préparer ce corps.

2. La rosaniline doit son importance moins à elle-même qu'aux produits qui en dérivent par substitution. Le premier de ces dérivés colorés qui ait été obtenu a été découvert par moi en 1860 : lorsqu'on met une aldéhyde en présence d'une solution acide de rosaniline, on voit la couleur se modifier rapidement et passer successivement du rouge au violet, puis au bleu (*violet et bleu d'aldéhyde*). Cette réaction est générale pour les aldéhydes et a été adoptée depuis pour caractériser cette classe de corps. Le violet et le bleu d'aldéhyde possèdent un pouvoir colorant intense et une grande affinité pour les tissus, mais ils sont d'une remarquable instabilité à la lumière. Leur propriété la plus curieuse est celle qu'ils possèdent de se transformer sous l'influence d'une dissolution bouillante et acide d'hyposulfite de soude en un beau vert qui a été largement utilisé dans l'industrie. J'ai étudié ce corps; j'ai trouvé qu'il renferme du soufre de constitution et qu'il se produit chaque fois qu'on met une solution acide de bleu d'aldéhyde

en présence de soufre à l'état naissant; il en est ainsi notamment avec un mélange de polysulfure et de sulfite de sodium, que j'ai fait adopter par l'industrie.

Sur la mauvéine.

La mauvéine a été préparée par M. Perkin, à l'aide de la réaction du bichromate de potasse sur l'aniline.

On peut obtenir une substance analogue en choisissant comme oxydant le chlorure de chaux, qui a l'avantage de n'introduire que peu de matières étrangères dans la masse et de faciliter, par conséquent, la purification du colorant (Lauth et Depouilly).

IV. — SUR LA THIONINE ET SES DÉRIVÉS.

Nouvelle classe de matières colorantes (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII, p. 329, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVI, p. 422).

En étudiant la singulière matière verte que l'on obtient par l'action de l'hyposulfite de soude sur le bleu d'aldéhyde, j'ai constaté qu'elle renferme du soufre de constitution.

Partant de cette observation, j'ai recherché l'influence que pourrait exercer sur la production des matières colorantes l'introduction du soufre dans les amines qui servent à leur préparation et j'ai réussi, en 1872, à obtenir ainsi une nouvelle série de corps.

La thionine, qui en est le premier représentant, peut être obtenue de deux façons différentes : on traite la paraphénylène-diamine par du perchlorure de fer, en présence d'une solution d'hydrogène sulfuré, de façon à déterminer une sulfuration et une oxydation simultanées, ou bien on commence par préparer une thio-paraphénylène-diamine en fondant la diamine avec du soufre et on oxyde ensuite; dans les deux cas on obtient des cristaux chatoyants de thionine qui se déposent. C'est une très belle matière colorante, violette, à laquelle les savants allemands ont donné le nom de *violet de Lauth*. Elle est susceptible, comme la plupart de ses congénères, de donner par substitution d'autres dérivés colorés : avec l'iodure de méthyle notamment, elle se transforme en bleus d'une grande pureté, et qui présentent ce caractère nouveau

qu'ils sont solubles dans l'eau et se fixent en teinture par la simple immersion de la fibre dans le bain, propriété intéressante, car les autres bleus d'aniline sont d'une application beaucoup plus compliquée.

Si l'on remplace la paraphénylène-diamine par d'autres diamines, on obtient également des matières colorantes et l'on peut préparer ainsi une série de produits de couleurs très variées.

Dans la Note que j'analyse, j'émetts l'hypothèse que le soufre, en vertu de sa diatomicité, sert à souder les groupements benzéniques : les travaux récents de M. Bernthsen ont montré qu'il en est effectivement ainsi.

La découverte des colorants thioniques a reçu de nombreuses applications ; l'une des plus importantes est celle du bleu méthylène, que l'on prépare par ma réaction en prenant comme point de départ la paraphénylène-diamine diméthylée.

L'introduction du soufre dans les combinaisons aromatiques s'est beaucoup généralisée ; elle est devenue classique dans les essais que l'on poursuit journellement pour la préparation de nouveaux colorants. Je rappelle aussi que la sensibilité des réactions colorées des phénylènes-diamines a été mise à profit dans les recherches analytiques, pour déceler de très petites quantités d'acide sulfhydrique.

V. — MÉMOIRES DIVERS SUR LA SÉRIE AROMATIQUE.

Action des chlorhydrates d'essence de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline
(en commun avec M. ORECHNIK). *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 6, 1867.

Les réactions des isomères des éthers iodhydriques sur l'aniline nous ont portés à examiner l'action qu'exerceraient sur cette base des composés semblables, mais plus éloignés par leurs propriétés des éthers proprement dits.

Les chlorhydrates d'essence de térébenthine sont dans ce cas. Nous avons constaté que le chlorhydrate solide de camphène chauffé à 150° avec de l'aniline réagit en formant à côté du chlorhydrate d'aniline un corps cristallisé, blanc, fondant à 40° et présentant tous les caractères du térécamphène. Il n'agit pas sur la rosaniline même à 200°. Le dichlorhydrate solide réagit à 180° en donnant du terpinène, qui a été

caractérisé par son point d'ébullition et par sa transformation en bichlorhydrate de terpilène au moyen de l'acide chlorhydrique. On sait que le terpilène n'avait jusqu'alors été produit que par l'action du sodium sur le dichlorhydrate, les produits hydratés transformant ce chlorure en terpinol.

Nous avons observé que le terpilène reste liquide à la température produite par un mélange d'éther et d'acide carbonique liquide; dans les mêmes conditions, le menthène est devenu sirupeux, le dichlorhydrate liquide de terpilène s'est transformé dans sa modification solide.

Action de l'acide chlorhydrique sur les ammoniacs composés (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1209. *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 489; 1873).

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de la diméthylaniline maintenue à l'ébullition, on constate la production d'une quantité considérable de chlorure de méthyle; si l'on épuise la réaction, le résidu est formé de chlorhydrate d'aniline pur; dans les mêmes conditions la méthyltoluidine se transforme en toluidine, la tribenzylamine en ammoniacque, etc. Ainsi les groupes alcooliques sont enlevés par l'acide chlorhydrique à l'azote auquel ils étaient combinés; mais les groupements benzéniques n'en sont point détachés : leur union à l'azote est beaucoup plus intime.

Cette action est assez générale pour qu'elle puisse être utilisée comme moyen analytique; certains cas d'isomérisie peuvent ainsi être élucidés, et la présence de groupements alcooliques dans les combinaisons organiques établie avec sûreté. Il faut de très petites quantités de substance pour arriver à ce résultat : 0^{gr},60 de triméthylamine, par exemple, donne 1^{lit} environ de chlorure de méthyle. Il est possible que la constitution de certains alcaloïdes naturels puisse être élucidée par ce procédé.

Sur la formation des anilides. (*Bulletin de la Société chimique*, t. III, p. 164; 1865.)

En chauffant ensemble 1 molécule d'aniline et 1 molécule d'acétate de phényle, à 250° en vase clos ou à l'ébullition dans un ballon muni d'un cobobateur, on forme de l'acétanilide et du phénol. C'est une

réaction analogue à celle qu'exercent les éthers composés sur l'ammoniacque : celle-ci donne des amides, celle que j'ai signalée donne des amidides.

Sur l'oxydation des corps azoïques (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1512, et *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 24; 1891).

Les combinaisons azoïques soumises à l'action des agents d'oxydation, notamment du bioxyde de plomb, sont seindées presque instantanément : il se produit, d'une part, des diazoïques incolores, dont on peut déterminer la nature par les composés colorés qu'ils forment avec les amines ou les phénols, et, d'autre part, des produits oxydés, notamment des quinones. Cette réaction, étudiée sur un très grand nombre d'azoïques, paraît générale et peut, en conséquence, être adoptée comme caractéristique de cette classe de corps. Elle permet, en outre, de préparer rapidement les quinones à l'état de pureté.

Sur la sulfobenzide diamidée et ses dérivés (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1023, et *Bulletin de la Société chimique*, t. VII-VIII, p. 362; 1892).

On nitre la sulfobenzide avec le mélange nitro-sulfurique; le produit dinitré fusible à 197° est réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et donne la diamidosulfobenzide, fusible à 165°-170°. Cette base résiste à une réduction plus avancée et ne donne ni paramidothiophénol ni thioanilines. Elle forme avec l'acide azoteux des dérivés diazoïques qui, traités par les amines ou les sulfo-phénols, fournissent de très belles matières colorantes azoïques; on peut préparer des couleurs tétrazoïques en variant les conditions de la réaction. Contrairement à ce que l'on pouvait espérer, ni les unes, ni les autres ne sont *substantives*, c'est-à-dire qu'elles ne teignent pas directement le coton comme le font les colorants dérivés de la benzidine.

Sur les produits d'oxydation de la diméthylaniline (*Comptes rendus*, t. CXI, p. 886, et *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 58; 1891).

Lorsqu'on ajoute du bioxyde de plomb à une dissolution acétique de diméthylaniline on obtient d'abord une très belle coloration verte,

puis le mélange se décolore et se prend en une masse cristalline de tétraméthylbenzidine (dérivant de deux molécules de diméthylaniline par simple enlèvement d'hydrogène). Le noyau benzénique est donc attaqué dans ces circonstances, tandis que, dans les oxydations qui donnent naissance au violet de Paris, c'est le groupe méthyle qui l'est et qui fournit le carbone méthanique nécessaire au développement de cette matière colorante.

La tétraméthylbenzidine fournit avec les agents oxydants une couleur verte que j'ai obtenue cristallisée par l'action du perchlorure de fer, et que j'ai analysée. C'est une substance fort instable, à laquelle on peut à peine donner le nom de matière colorante (bien qu'elle teigne la soie en un beau vert-prê), parce qu'elle se décolore avec la plus grande facilité. Ses solutions aqueuses se décomposent instantanément à chaud; l'addition d'un alcali dans la solution verte froide entraîne aussi cette décoloration, avec formation d'eau oxygénée; la simple dessiccation des cristaux dans le vide sec amène leur décomposition au bout de quelques heures.

Dans toutes ces réactions, le produit incolore qui se forme est la tétraméthylbenzidine elle-même, d'où l'on était parti et qui est ainsi régénérée avec simple perte d'eau et d'oxygène.

Sur une benzidine tétraméthyl-méta-diamidée (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1108. *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 469; 1892).

En réduisant la métanitrodiméthylaniline par le zinc et la soude alcoolique, on obtient d'abord une métaazodiméthylaniline en beaux cristaux orangés fusibles à 118°, puis un hydrazo et, finalement, la benzidine, qui est une base incolore fondant à 165°. Elle ne donne pas de diazoïque avec l'acide nitreux, ni de dérivés colorés avec l'acide phtalique ou les aldéhydes; avec la nitrosodiméthylaniline elle forme une substance azinique qui teint la soie en violet rouge. La métaazodiméthylaniline, chauffée avec la paraphénylène-diamine, donne une induline qui teint la soie en bleu-gris.

On pourrait, se basant sur la constitution de cette nouvelle benzidine et les différences qui existent entre elle et son isomère déjà connue, espérer former des rhodanines ou des corps voisins; l'expérience a montré qu'il n'en est pas ainsi.

Sur un nouveau mode de préparation de l'amido-alizarine (*Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 836; 1891).

On prépare d'ordinaire ce corps en réduisant la nitroalizarine par le sulfhydrate d'ammoniaque ou le zinc en liqueur alcaline. J'ai observé qu'il se forme très facilement lorsqu'on chauffe la nitroalizarine avec de la diméthylaniline en présence d'un peu d'acide chlorhydrique; par le refroidissement, l'amidoalizarine se dépose à l'état cristallisé.

Sur la formation de l'alizarine (*Bulletin de la Société chimique*, t. XI, p. 272; 1869).

Cette Note ne renferme pas de faits d'expérimentation; elle rend compte des premières observations de MM. Graebe et Liebermann, qui venaient d'annoncer que l'alizarine dérive de l'anthracène et non de la naphthaline, mais qui n'avaient pas encore fait connaître leur procédé. A ce sujet, je m'exprimais ainsi : « Il est possible qu'on arrive à préparer l'alizarine en décomposant par l'action de la soude l'acide sulfoanthracénique; le phénol résultant de cette réaction sera peut-être l'alizarine elle-même ou un produit qui, sous l'influence d'agents oxydants, donnera l'alizarine. »

Mes prévisions ont été confirmées par l'expérience; c'est, en effet, par cette méthode qu'on est arrivé à préparer l'alizarine, et c'est précisément l'emploi que je signalais de l'acide sulfurique qui a permis de la rendre industrielle.

VI. — MÉMOIRES SUR DIVERS SUJETS.

Préparation de l'acide urique et de la murexide (*Traité des matières colorantes de Schlössberger*, t. I, p. 404 et 409).

L'acide purpurique, dont la murexide représente le sel ammoniacal, est un des termes les plus intéressants du groupe urique. Jusqu'en 1855, la murexide était considérée comme une rareté de laboratoire; on la préparait au moyen des excréments de boa ou de la fiente des pigeons.

L'application que nous en avons faite, MM. Depouilly et moi, à la

teinture et à l'impression, a fait rechercher des modes de préparation plus pratiques, parmi lesquels j'ai indiqué le suivant : le guano, qui renferme des proportions considérables d'acide urique, est délayé dans de l'acide sulfurique concentré; la bouillie claire ainsi formée est précipitée par l'eau, le dépôt traité à la soude caustique et la dissolution alcaline saturée par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi de l'acide urique presque pur. On dissout cet acide dans de l'acide nitrique, on neutralise la solution avec précaution par de l'ammoniaque, puis on la chauffe au bain-marie : l'addition de sulfite de soude à ce mélange détermine la formation d'alloxantine, et par le refroidissement la murexide se dépose en cristaux.

Ces recherches et d'autres similaires ont eu pour résultat d'obtenir l'acide urique au prix de 5^{fr} le kilogramme et la murexide cristallisée à celui de 40^{fr}.

Recherche des amines aromatiques au moyen de leurs réactions colorées (Dictionnaire de Wurtz, t. II, p. 853. — Bulletin de la Société chimique, 1873, t. XIX, p. 441. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXI, p. 975. — Bulletin de la Société chimique, 1891, t. V, p. 62).

Il est utile lorsqu'on n'a que de faibles quantités de substances à sa disposition de pouvoir les caractériser par des réactions bien précises. J'ai, à plusieurs reprises, étudié les moyens de distinguer ainsi les principales amines aromatiques et j'ai montré que la plupart d'entre elles donnent, sous l'influence d'agents oxydants, des colorations intenses, souvent d'une grande netteté. Les agents dont j'ai recommandé l'emploi sont l'acide chromique, l'acide iodique, l'acide sulfurique nitreux, le chlorure de chaux, et j'ai décrit leur action sur un grand nombre de bases.

Plus récemment, j'ai employé comme oxydant le bioxyde de plomb que je fais réagir sur les amines dissoutes dans l'acide acétique. Les trente substances que j'ai ainsi examinées donnent toutes des colorations très nettes et fréquemment d'une intensité telle, qu'il suffit d'une trace de produit pour les caractériser.

J'ai fait connaître un autre moyen, tout à fait différent, de distinguer les unes des autres les amines voisines de l'aniline. Il consiste à plonger dans une dissolution acide de ces amines un tissu imprimé en

deux ou trois tons de bioxyde de manganèse; instantanément se développent sur le tissu, aux endroits imprimés, des colorations, variant du noir au violet ou au brun, selon la nature des amines employées; si l'on compare ces couleurs à des types connus, préalablement préparés, on peut être renseigné sur la valeur même de ces amines.

Sur un mode de purification des eaux d'égout de Paris (*Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1007. — *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 231; 1877).

Ce Mémoire donne d'abord la composition moyenne des eaux d'égout de Paris, telle qu'elle résulte des analyses nombreuses que j'en ai faites. Il montre ensuite que ces eaux, conservées dans des flacons bouchés, s'altèrent rapidement; au bout de peu de jours, elles sont noires et absolument infectes; l'examen microscopique, suivi pendant la même période, fait voir que la vie des animaux et des plantes y disparaît rapidement.

Mais, lorsqu'on sature ces eaux d'air, par un barbotage prolongé, elles restent limpides et inodores: elles ne sont plus putrescibles; l'examen microscopique y dénote une vie des plus actives. (La même Note décrit l'action de la chaux avec ou sans air.)

Il résulte de ces expériences que la putréfaction sulfhydrique des eaux d'égout peut être évitée par la simple aération et qu'elle se manifeste uniquement lorsque ces eaux sont maintenues à l'abri de l'air. Comme ces dernières conditions se retrouvent au fond de la Seine, il est permis de supposer que les faits signalés pourront être utilement appliqués à l'assainissement de ce fleuve.

J'ai étudié les transformations chimiques qui résultent de cette aération des eaux d'égout. Mes analyses montrent que l'azote des parties insolubles diminue, que l'azote des parties solubles augmente de la même quantité, que l'ammoniaque augmente dans une forte proportion, et enfin qu'il ne se forme pas de nitrates.

Je fais remarquer que ce qui se passe dans ces réactions de laboratoire doit se passer à la surface du sol et que des quantités considérables d'azote disparaissent ainsi dans l'atmosphère à l'état d'ammoniaque.

B. — RECHERCHES SUR LA TEINTURE ET L'IMPRESSION DES TISSUS.

I. — APPLICATION DU PURPURATE D'AMMONIAQUE A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION DU COTON.

(*Répertoire de Chimie appliquée*, p. 86; 1858-1859. — *Traité des matières colorantes* de Schützenberger, t. I, p. 114.)

Les seules matières colorantes organiques appliquées à la teinture et à l'impression du coton jusqu'en 1856 étaient celles que les règnes végétal et animal nous offrent toutes formées. J'ai réalisé l'introduction, dans ces industries, de la première matière organique produite artificiellement, et ce résultat a contribué sans doute au succès qui depuis a accueilli les couleurs dérivées de l'aniline; l'apparition d'une substance si différente par son origine de tous les colorants employés jusqu'alors produisit, en effet, une grande sensation dans l'industrie des toiles peintes et attira l'attention des savants sur le parti qu'on pourrait tirer des matières colorantes artificielles.

A la vérité, dès 1820, quelques expériences avaient été tentées dans cette voie; on avait cherché notamment à reproduire la pourpre des anciens en utilisant la propriété qu'a l'alloxane de colorer les tissus en rouge, mais ces essais n'ont pas abouti.

MM. Depouilly et moi, nous avons remplacé l'alloxane (matière colorable) par la murexide (matière colorante) et nous avons montré les applications dont cette substance est susceptible.

Je me suis personnellement attaché à en réaliser l'emploi sur les tissus de coton et de laine. Mon procédé consiste à fixer sur ces tissus de l'oxyde de plomb et à les teindre ensuite dans une dissolution de murexide, de façon à produire ainsi du purpurate de plomb; cette combinaison ne présentant pas par elle-même une nuance assez belle et assez vive, je la transforme en purpurate de mercure par un passage dans une dissolution de sel mercurique; le mercure se substitue alors

au plomb et donne naissance à une belle laque pourpre. C'est une couleur assez résistante au soleil, mais elle est très sensible aux émanations sulfureuses.

En remplaçant le mercure par le zinc, on obtient du purpurate de zinc d'un bel orangé.

Les couleurs de murexide ont eu un succès brillant, mais éphémère; la cause principale de leur chute a été la découverte, réalisée peu de temps après, du rouge d'aniline, plus solide et plus facile à employer.

II. — SUR UN VERT AU SULFITE DE CUIVRE.

(*Traité des matières colorantes de Schützenberger*, t. I, p. 341.)

On imprime sur tissu de coton un mélange concentré de nitrate et d'acétate de cuivre; on fixe en soude caustique et l'on passe dans une solution faible de sulfite de soude; on obtient ainsi un vert émeraude très pur et très solide.

III. — SUR LE NOIR D'ANILINE.

(*Bulletin de la Société chimique*, 1864, t. II, p. 416; 1866, t. V, p. 2 et 90; 1873, t. XIX, p. 437. — *Moniteur scientifique*, 1873, p. 794. — *Traité des matières colorantes de Schützenberger*, t. I, p. 509. — *Histoire scientifique et industrielle du noir d'aniline*, par Nœlting.)

De toutes les matières colorantes artificielles, le noir d'aniline est incontestablement la plus importante; aucune ne peut être mise en parallèle avec lui pour le nombre et la variété de ses applications. Ce fait tient d'abord à ce que, d'une façon générale, les couleurs noires sont les plus fréquemment employées, ensuite à ce que ce noir est d'une extrême résistance à tous les agents, propriété précieuse et fort rare; enfin la simplicité de son mode d'application a permis de l'associer à presque toutes les autres couleurs et de créer un grand nombre de fabrications nouvelles.

Un autre caractère le distingue des matières colorantes artificielles et lui donne une place tout à fait à part. Tandis que ces dernières sont préparées dans les ateliers de produits chimiques et livrées par eux à

la consommation, le noir est produit directement sur les tissus par les imprimeurs ou les teinturiers; insoluble dans tous les réactifs chimiques, il ne saurait, en effet, une fois préparé, être mis dans un état qui permette sa combinaison aux tissus.

Le noir d'aniline est obtenu par la déshydrogénation de cette base; on a montré il y a quelque temps déjà que le bichromate ou le chlorate de potasse, le perchlorure de fer, etc. produisent un abondant précipité foncé dans une solution acide d'aniline; la plupart des oxydants possèdent cette propriété; j'ai moi-même signalé, entre autres, l'action de l'eau oxygénée. Chose curieuse, dès l'origine on a fait connaître le parti qu'on pourrait tirer de ces réactions en les appliquant à la coloration des étoffes; on a montré notamment qu'en imprégnant un tissu de coton d'un mélange de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potasse, on développait une couleur bleu foncé par la simple dessiccation du tissu; il a fallu cependant près d'un demi-siècle pour que cette observation fût utilisée industriellement.

Ce n'est, en effet, qu'en 1863 que ces colorations plus ou moins intenses, variant du bleu au violet foncé, furent transformées en un véritable noir, et c'est à M. Lightfoot qu'en revient l'honneur : il montra qu'un mélange de chlorhydrate d'aniline, de chlorate de potasse et de chlorure de cuivre, imprimé sur tissu, se fonce peu à peu et se transforme à une température de 40° à 50° en un noir solide. La beauté de cette couleur, sa résistance, son bon marché expliquent l'importance qu'on attribua à cette découverte et justifient l'empressement avec lequel elle fut accueillie. Malheureusement, on ne tarda pas à rencontrer dans son application de nombreuses difficultés : ce mélange ne se conserve que peu de temps sans altération; il attaque énergiquement les rouleaux et les râcles d'acier des machines à imprimer; le tissu imprimé est profondément altéré et affaibli. Bien des tentatives ont été faites pour obvier à ces inconvénients : elles ne donnèrent que des résultats imparfaits et il parut à ce moment qu'on dût renoncer à une conquête qui s'était si brillamment annoncée.

J'entrepris à mon tour quelques recherches sur ce sujet : je constatai tout d'abord que le mélange de chlorate et de chlorhydrate d'aniline ne produit un beau noir que s'il se trouve en présence d'un métal facilement réductible, ou plutôt d'un métal dont le chlorate est aisé-

ment décomposable, ensuite que l'emploi des sels métalliques, notamment ceux de cuivre, est impossible pratiquement pour les raisons signalées plus haut. J'ai eu recours alors à l'intervention d'un composé de cuivre *insoluble dans l'eau et dans les acides*, inactif par conséquent au moment de l'impression, mais capable de devenir soluble ultérieurement et d'agir alors sur le chlorate. Le sulfure de cuivre atteint ce but; son insolubilité met les râcles d'acier et les rouleaux à l'abri de toute attaque; il n'agit pas sur le chlorate de potasse dans l'état de dilution où se trouve le mélange, qui se conserve par conséquent sans altération; il n'est pas acide et ne peut donc affaiblir le tissu. Mais une fois imprimé, et pendant la période d'étendage, dans les chambres tièdes, qui suit l'impression, il s'oxyde, passe à l'état de sulfate et, ce dernier, réagissant sur le chlorate, forme du chlorate de cuivre dont la décomposition détermine la formation du noir.

Toutes les difficultés ont ainsi disparu et l'emploi du sulfure de cuivre a rendu possible l'application d'une couleur précieuse, autrement condamnée à l'abandon.

Il est intéressant de voir les résultats que peuvent avoir, pour l'industrie, des observations analogues à celle que j'ai signalée : M. Albert Scheurer, secrétaire du comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse, a bien voulu me renseigner sur ce point; il a reconnu, après une enquête des plus minutieuses, qu'on a imprimé en Alsace seulement, par mon procédé au sulfure de cuivre, plus d'un million et demi de pièces de 100^m, ce qui correspond pour le monde entier à une production d'au moins cinquante millions de pièces, c'est-à-dire à un chiffre d'affaires de plusieurs milliards de francs (*).

(*) EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DE LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE.

Séance du 13 juillet 1892.

Le secrétaire fait part au Comité d'une statistique établie récemment en Alsace sur la quantité de pièces de 100^m imprimées en noir d'aniline au sulfure de cuivre (procédé Luth) depuis 1864, c'est-à-dire depuis l'origine de cette découverte qui compte parmi les plus importantes de celles qui ont enrichi, depuis un siècle, l'industrie de l'impression. Ce n'est, en effet, qu'à partir de ce moment que le noir d'aniline destiné à se développer par aération est devenu une couleur pratique répondant à toutes les conditions exigées par les difficultés de l'impression.

Le noir de Lightfoot, connu depuis 1863, ne s'imprimait pas et ne se conservait pas;

On peut remplacer l'aniline par d'autres amines, la naphtylamine, la nitraniline, les phénylènes et les toluylènes-diamines, et obtenir ainsi toute une gamme de couleurs très variées et solides.

Je n'ai parlé jusqu'ici que des applications du noir d'aniline à l'impression; on l'utilise également, sur une large échelle, pour la teinture. Mais ici le procédé au sulfure de cuivre n'est pas pratique. J'ai proposé la méthode suivante : fixer sur la fibre un oxydant insoluble et la passer ensuite dans une dissolution acide d'aniline. Le bioxyde de manganèse est très avantageux pour cette opération : on imprègne la fibre de chlorure de manganèse, on décompose ce sel par un alcali et on oxyde ensuite par un passage en chlorure de chaux; on réussit

aussi la production du noir d'aniline ne peut son essor qu'immédiatement après l'application du sulfure de cuivre. Dès l'année 1865, c'est par milliers de pièces que chacun des établissements d'Alsace imprime le noir d'aniline.

Le relevé de cette production faite depuis cette époque, en Alsace seulement, atteint le chiffre de 1 500 000 pièces de 100^m.

Une discussion s'élève au sujet de la quantité de pièces produites par le monde entier dans cet article. En admettant que la proportion de noir d'aniline entrant dans la production totale de l'impression alsacienne se trouve pour les autres pays dans le même rapport, on arriverait, pour la production totale du noir d'aniline au sulfure de cuivre, sur le monde entier, à un chiffre immense compris entre 80 et 150 millions de pièces, et qui semble plus rapproché de ce dernier.

Le rapport entre la production totale des pièces imprimées en Alsace et la production du noir d'aniline dans le même pays, qui a servi de base à ces évaluations, semble précisément être plus faible en Alsace que dans le reste de l'Europe.

Une seule maison d'Autriche a produit à elle seule 600 000 pièces de noir Lauth.

Ces productions énormes s'expliquent lorsqu'on se représente la quantité de fabrications diverses auxquelles le noir d'aniline a pu être associé et les fabrications nouvelles multiples qu'il a permis de créer.

Le secrétaire émet l'avis que le noir d'aniline ou sulfure de cuivre de M. Lauth, le procédé d'enlèvement sur indigo au moyen de couleurs à l'albumine additionnée de chromate, inventé par M. Camillo Knehl, sont les fabrications les plus saillantes qui aient enrichi depuis cinquante ans le domaine de l'impression.

Séance du 14 septembre 1893.

M. Albert Scheurer, absent, adresse la lettre suivante au Comité :

« Messieurs,

» Des renseignements que je dois à M. Dépierre permettent d'établir un autre calcul de la production atteinte par l'article noir d'aniline au sulfure de cuivre, en prenant comme

mieux encore en plongeant la fibre, imprégnée de manganèse, dans une chambre remplie d'ammoniaque gazeuse; le protoxyde se transforme ainsi très aisément en oxydes supérieurs. Les fils chargés de ce *bistre* sont trempés dans une dissolution étendue de chlorhydrate d'aniline acide; la réaction est instantanée, le noir se développe et il prend la place du composé métallique.

D'après les renseignements qui m'ont été donnés, cette méthode, sans avoir eu, à beaucoup près, l'importance du procédé au sulfure de cuivre, aurait cependant reçu des applications assez étendues et très variées, tant avec l'aniline qu'avec d'autres amines.

Quoi qu'il en soit, elle m'a amené, au cours de l'étude approfondie que j'en ai faite, à observer un certain nombre de faits nouveaux et qui méritent d'être signalés : au moment où le bioxyde de manganèse a terminé son action, la matière colorante formée, tout en possédant les propriétés du noir, est néanmoins encore un corps intermédiaire; elle exige pour être amenée à son état définitif une oxydation ultérieure, comme, par exemple, un passage dans une solution bouillante de bichromate de potasse ou d'autres oxydants : le noir est dès lors absolument solide; ainsi préparé, il a reçu le nom de *noir invertissable*, nom que justifient et expliquent les observations suivantes : L'oxydation de l'aniline dans les conditions de la formation du noir donne

base le rapport entre le nombre de machines à imprimer existant en Alsace et celui du monde entier et en appliquant à ces dernières la proportion de noir d'aniline produite par les premières.

» Il existait en 1890 environ 3600 machines à imprimer, dont 120 en Alsace, soit 3 pour 100 du total.

» L'Alsace ayant produit 1500000 pièces de noir d'aniline au sulfure de cuivre, la production totale aurait atteint 50 millions de pièces. Dans ce calcul, il n'est pas tenu compte des faits suivants :

» La production alsacienne, par machine, est sensiblement inférieure à celle des autres pays;

» L'Alsace possède une proportion plus forte de machines à grand nombre de couleurs sur lesquelles on n'imprime pas de noir d'aniline;

» L'Alsace produit, proportionnellement à sa production totale, moins de noir d'aniline que les autres pays.

» On peut donc considérer le nombre de 50 millions de pièces comme un minimum.

» Il ne faut pas oublier que ces évaluations n'ont rien d'absolu et n'indiquent que des probabilités. »

naissance à trois séries de corps différents : le moins oxydé, ou émeraaldine, est bleu plus ou moins foncé à l'état de base et vert à l'état d'acide; le second produit, plus oxydé, le noir d'aniline ou nigraniline, est d'un bleu noir indigo très foncé et vert très foncé à l'état d'acide; les agents réducteurs, l'acide sulfureux notamment, le transforment en émeraaldine en diminuant par conséquent son intensité; enfin le produit ultime de la déshydrogénation de l'aniline est le noir inverdissable qu'on obtient, comme je l'ai montré, par l'action des oxydants à chaud; il est complètement insoluble dans les agents chimiques et ne verdit ni sous l'influence des acides ni sous celle des réducteurs.

IV. — SUR LES PROPRIÉTÉS DU SOUFRE COMME MORDANT DE TEINTURE.

(*Bulletin de la Société chimique*, 1873, t. XIX, p. 401. — *Moniteur scientifique*, 1873, p. 796.)

Le soufre précipité de l'hyposulfite possède la propriété singulière et inattendue de se combiner à diverses matières colorantes organiques; il peut servir de mordant et être utilisé pour fixer sur la laine les substances qui n'ont pas d'affinité pour cette fibre. Tel est notamment le cas du vert méthyle : différant en cela de la plupart des autres dérivés de l'aniline, qui se combinent très facilement aux fibres animales, cette matière ne teint pas la laine qu'on peut manœuvrer dans une solution même bouillante de vert sans la colorer en aucune façon. Mais, lorsqu'on a préalablement trempé la laine dans une dissolution acide d'hyposulfite de soude, elle se charge de soufre et attire ensuite la matière colorante avec la plus grande facilité.

Cette propriété est particulière à cette modification spéciale du soufre; en effet, ni le soufre soluble dans le sulfure de carbone, ni le soufre des polysulfures ne la possèdent; le mordant est constitué par le soufre électropositif seul. Je l'ai montré par diverses expériences concluantes.

La plupart des matières colorantes artificielles sont attirées par ce soufre comme le vert méthyle; il favorise leur combinaison avec la fibre et permet d'obtenir des teintures plus intenses et plus brillantes.

C. — RECHERCHES DE CHIMIE MINÉRALE. ÉTUDES
SUR LA PORCELAINE.

Les règles de la préparation de la porcelaine et les lois qui doivent diriger cette fabrication difficile ont été établies par Brongniart avec une précision absolue; grâce à son étude magistrale, la porcelaine française a acquis un ensemble de qualités qu'on ne rencontre nulle part ailleurs; elle constitue un produit unique au monde.

Mes études, pendant le temps dont l'administration générale de la Manufacture de Sèvres me laissait disposer, n'ont donc point porté sur un sujet qu'on peut considérer comme épuisé; je n'ai, sur ce point, fait que contrôler l'exactitude des données de Brongniart et constater qu'elles étaient scrupuleusement suivies dans les ateliers de Sèvres.

Mais la porcelaine n'est pas seulement destinée aux usages domestiques: dans bien des cas, elle est utilisée pour la beauté même de sa matière, transformée en objet d'art, enrichie de couleurs, d'ors et de décors précieux. Sous ce rapport, les lacunes étaient nombreuses: les émaux éclatants et les couvertes colorées qui font la réputation des anciennes porcelaines orientales étaient inconnus; la belle porcelaine tendre du *xviii^e* siècle avait été abandonnée; quant aux procédés de décoration classique, comme le *bleu de Sèvres* par exemple, ils étaient restés peu approfondis et leur emploi était d'une grande incertitude.

L'étude de ces diverses questions a été l'objet de mes travaux scientifiques à Sèvres; j'extrait des publications qui en ont été faites au cours des huit années de mon administration les points qui me paraissent les plus intéressants en les groupant par nature de recherches.

I. — OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

1. Méthode suivie pour les essais de laboratoire.
2. Mesures pyrométriques (*Bulletin de la Société chimique*, t. II, p. 108; 1883). *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVI, p. 786 [Ce dernier travail en collaboration avec M. Vogl].
3. Four à flammes renversées.

1. Méthode suivie pour les essais de laboratoire.

L'une des grandes difficultés des recherches céramiques consiste dans l'impossibilité de faire des essais en petit, au laboratoire; or, les expériences faites dans les fours de fabrication condamnent l'expérimentateur à opérer toujours dans les mêmes conditions de température et de cuisson; toute tentative pour obtenir des produits à une température ou dans une atmosphère de gaz différentes est donc à peu près impossible; d'autre part, la longueur des cuissons industrielles et de la période de refroidissement des fours entravent considérablement des recherches pour lesquelles les essais se chiffrent fréquemment par centaines; je me suis appliqué à chercher tout d'abord une méthode qui permit de combler cette lacune et de faire des expériences au laboratoire. J'ai utilisé pour cela le four à gaz de M. Perrot, appareil peu encombrant, et avec lequel on peut faire plusieurs cuissons de porcelaine par jour, modifier à volonté les conditions de température et varier au gré de l'opérateur la nature oxydante ou réductrice de l'atmosphère. Voici le dispositif adopté : dans l'intérieur du four, on place un creuset muni d'un faux fond sur lequel sont posés, fixés à des patins de terre glaise, les échantillons destinés à la cuisson; pour des expériences spéciales, on perce le creuset à la partie inférieure et on le supporte par un tube creux en terre réfractaire, qui permet l'introduction d'air ou d'autres gaz; on peut, lorsqu'il s'agit uniquement de modifier l'atmosphère du four en la rendant plus ou moins oxydante ou réductrice, prendre un creuset ordinaire et varier la nature des cuissons par le simple réglage des arrivées de gaz et d'air; il est bon, dans ce cas, de percer une série de trous dans les parois du creuset pour permettre à la flamme d'y pénétrer librement.

2. Mesures pyrométriques.

Une autre difficulté des recherches et des travaux céramiques résulte de l'indécision dans laquelle on se trouve pour la mesure ou l'appréciation des températures atteintes. Dans la pratique industrielle on se guide sur la couleur du feu, qui, passant successivement du rouge au cerise et au blanc, indique à un œil exercé la marche ascendante de la température; puis, vers la fin de l'opération, on retire du feu des *témoins*, faits avec de la porcelaine, et qui renseignent à peu près sur l'état général des pièces disposées dans le four; mais cette méthode est insuffisante pour des expériences un peu délicates.

On a tenté à plusieurs reprises l'emploi des divers pyromètres connus; ils présentent tous des inconvénients. J'ai eu recours, pendant un certain temps, à l'emploi d'un nouvel appareil, le pyromètre à circulation d'eau, et j'en ai obtenu de bons résultats. Il se compose essentiellement d'un cylindre en cuivre dont l'une des extrémités est fermée, l'autre se terminant par deux tubes, dont le premier est en communication avec un réservoir d'eau à niveau constant et dont le second vient aboutir à un thermomètre; l'eau circule dans l'appareil, s'échauffe au contact des flammes et accuse au thermomètre les variations de température qu'elle subit. Ces indications sont très rapides et très sensibles, mais l'appareil est un peu encombrant et il exige une installation assez compliquée.

Un procédé plus simple et plus fidèle consiste à disposer dans les fours des substances susceptibles de fondre et à observer le moment où elles entrent en fusion. Les montres faites avec des alliages fusibles sont, en général, infidèles et, en tous cas, d'un emploi dispendieux; je les ai remplacées par des séries de mélanges d'argile et de fondants ayant chacune une fusibilité différente et un point de fusion déterminé. On transforme ces mélanges en plaquettes qu'on estampe ensuite en donnant aux plaques de chaque série une forme spéciale. On dispose ces montres dans le four les unes derrière les autres, la plus fusible en avant, la moins fusible en arrière; dès que le four est éclairé, les observations peuvent commencer : l'élévation progressive de la température détermine le ramollissement, puis la fusion com-

plète, c'est-à-dire la disparition de chacune de ces montres, et, comme on leur a donné des formes géométriques nettement différentes, on les distingue aisément les unes des autres. Cette méthode, très pratique, permet, sans appareil spécial et sans gêne pour les ouvriers, de suivre la marche du feu, de remédier aux irrégularités de la cuisson au cours même des opérations et de fournir des renseignements comparables entre eux.

3. Fours à flammes renversées.

Les fours à *flammes directes*, exclusivement employés à la Manufacture de Sèvres jusqu'en 1879, sont difficiles à régler, consomment une énorme quantité de combustible et présentent dans leurs différentes zones des irrégularités très grandes au point de vue de la température et de la composition des gaz.

J'ai fait étudier la construction de nouveaux types de fours dits à *flammes renversées* : à une petite distance du mur intérieur de ces fours s'élève une chemise en briques contre laquelle les flammes viennent se briser et se mélanger intimement ; puis elles s'élèvent vers la voûte et, comme celle-ci est fermée, elles redescendent en s'épanouissant dans l'intérieur du four ; elles sont attirées vers la sole par des carneaux qui les conduisent au dégourdi, au moyen de cheminées placées dans l'épaisseur du mur.

Ces appareils donnent d'excellents résultats sous tous les rapports ; ils ont été employés avec un succès constant pendant toute mon administration.

II. — PORCELAINE NOUVELLE.

1. Notes techniques sur la porcelaine nouvelle (en collaboration avec M. Vogt) (Imprimerie Unsinger, MDCCCLXXXV, et Rapport officiel de la Commission de perfectionnement de la Manufacture de Sèvres, Imprimerie nationale, 1884).
2. Sur les couvertes de porcelaine et la fusibilité des silicates (*Bulletin de la Société chimique*, t. XL, p. 1201, et *Génie civil*, 1888).
3. Sur les rouges de cuivre, les flammés et les céladons (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 596, et *Génie civil*, 1888).
4. Sur les bleus sous couverte (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 584, et *Génie civil*, 1888).

5. **Sur les craquelés** (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 948, et *Génie civil*, 1888. Les recherches décrites dans ces quatre dernières Notes ont été faites en collaboration avec M. Dutailly).
6. **Sur les couleurs de moufles** (en collaboration avec M. Vogt, *loc. cit.*).

1. Sur la porcelaine nouvelle.

Lorsque l'on compare nos porcelaines françaises avec celles de l'extrême Orient, on ne peut manquer d'être frappé de la différence d'aspect qu'elles présentent et qui tient à la variété et à la richesse de colorations que possèdent les dernières.

Dans trois Mémoires considérables, publiés de 1850 à 1852, Ebelmen et Salvétat ont prouvé que la porcelaine de Chine possède une composition différente de celle de la porcelaine de Sèvres, et que la température à laquelle se forme la première est inférieure à celle des fours européens. De là les conséquences suivantes : 1° certaines matières colorantes, qui disparaissent dans nos cuissons de grand feu, à cause de la température élevée qu'elles exigent, peuvent être utilisées sur les produits de la Chine; 2° les émaux de moufle, qui ne peuvent se combiner à nos porcelaines trop pauvres en silice, s'y fixent au contraire avec la plus grande facilité.

Ebelmen et Salvétat tentèrent quelques expériences pour préparer une matière analogue à celle de la Chine, mais elles n'aboutirent pas. En 1870, Salvétat reprit ces essais et il réussit à composer une pâte convenable, mais sa convenue était défectueuse et le problème ne fut pas résolu.

On attachait une grande importance à posséder une telle porcelaine; la Commission de perfectionnement de Sèvres, composée des savants, des artistes les plus illustres et des principaux manufacturiers de France, avait à plusieurs reprises fait ressortir l'utilité qu'il y aurait à réaliser ce progrès. C'est dans ces circonstances que j'ai entrepris mes propres recherches; j'ai pensé, comme la Commission, qu'il y aurait intérêt à produire, à côté de la porcelaine ordinaire, une autre matière plus spécialement destinée aux objets de luxe et d'ornement, aux vases, aux coupes, etc., et qui permit l'emploi de moyens décoratifs plus variés et plus puissants d'effet.

Ce but a été atteint; voici en effet les termes du Rapport considérable publié à ce sujet par la Commission de perfectionnement :

.....
Essentiellement kaolinique, la porcelaine nouvelle est solide; elle résiste à l'acier; elle est blanche et transparente. La pâte, d'une grande plasticité, remplit toutes les conditions désirables pour le moulage et le modelage.

La cuisson se fait régulièrement et s'opère complète à une température sensiblement inférieure à la température qu'il faut développer pour cuire la porcelaine dure.

La couverte, blanche, bien glacée et d'une transparence parfaite, adhère en couche plus épaisse que la couverte de la porcelaine dure, ce qui donne à la porcelaine nouvelle la douceur des pâtes tendres et multiplie les reflets et les jeux de lumière sous les couleurs et les émaux.

Dire, ainsi que nous venons de le faire, que la nouvelle porcelaine de Sèvres acquiert toutes les qualités de la porcelaine dure en cuisant à une température moins élevée, que sa fabrication est par conséquent plus facile et moins coûteuse, c'est affirmer son incontestable supériorité au point de vue industriel; cette supériorité suffirait à la placer au premier rang quand bien même elle n'offrirait pas aux décorateurs d'importants et nombreux avantages.

En effet, sa propriété de cuire complètement à un feu relativement moins destructeur permet, pour la décorer au grand feu, l'emploi d'un certain nombre de couleurs qui se détruiraient et disparaîtraient au feu de cuisson de la porcelaine dure.

Pour apprécier l'importance de ce fait, il suffira de mentionner que, parmi ces couleurs, se trouvent la plupart de celles qui dérivent du cuivre et que l'une est précisément le rouge qui donne les flambés et les tons merveilleux si longtemps enviés aux Chinois.

D'autre part, cuite en biscuit, elle conserve la précieuse qualité de pouvoir être revêtue d'une couverte blanche ou colorée.

La composition de sa couverte est telle que les émaux et les fonds de couleur s'y fixent intimement au demi grand feu et qu'elle peut également recevoir les peintures exécutées avec l'ancienne palette de petit feu.

.....
Enfin, cette porcelaine peut servir à la fabrication des objets en biscuit (statuettes, figurines, bustes, etc.) : la transparence de la pâte, sa couleur un peu ambrée donnent à ces objets un aspect d'une grande douceur et qui les rend supérieurs à ceux qu'on a fabriqués même au xviii^e siècle.

.....
Pour donner à mes recherches une base solide, j'ai commencé par faire une série d'analyses des porcelaines de Chine; elles ont confirmé

les travaux antérieurs; il est resté établi que ces porcelaines sont plus siliceuses et moins alumineuses que celle de Sèvres, et que leur couverte est calcaire (*).

Mais les renseignements fournis par l'analyse sont loin d'être suffisants pour reproduire une porcelaine de composition donnée, et il faut tenir compte d'autres considérations d'ordres tout à fait différents : sans entrer dans des détails que ne comporte pas cet exposé, je désire cependant faire connaître l'ensemble des expériences qu'entraîne ce genre de recherches.

Le premier point, qu'il est rationnel de bien fixer, est celui de la température maxima qu'on veut atteindre; dans le cas présent, comme il s'agissait principalement de reproduire les belles couvertes colorées des Chinois, j'ai adopté une température un peu inférieure à celle où ces couvertes sont altérées; elle s'est trouvée être d'environ 1350°.

Ce point acquis, ont commencé les essais relatifs à la préparation de la pâte : ils ont consisté à rechercher, parmi les mélanges innombrables susceptibles de fournir un produit de la composition donnée par l'analyse, ceux qui rempliront le mieux les conditions suivantes : avoir la plasticité exigée par les besoins du façonnage; résister le plus longtemps possible à la déformation qu'entraîne le ramollissement des matières pendant la cuisson; fournir un produit bien blanc, transparent, sonore et résistant. L'expérience nous a montré qu'une pâte ne peut être convenablement façonnée si elle renferme moins de 40 pour 100 de kaolin : c'est donc la proportion que nous avons adoptée. Pour transformer cette argile en terre à porcelaine, il faut l'additionner des substances qui lui donneront sa transparence et sa cohésion; nous avons vainement cherché à remplacer les feldspaths, généralement employés dans ce but, par des verres alcalins ou calcaires : le point où la vitrification commence (c'est-à-dire où la porcelaine se forme) et celui où elle est complète sont trop rapprochés pour qu'on puisse éviter la déformation des objets. Nous avons dû y renoncer et revenir à l'emploi des fondants naturels; c'est donc à un

(*) On trouvera dans les Mémoires originaux les chiffres des analyses, de même que le relevé des dosages adoptés dans les différentes préparations signalées dans cette Notice.

mélange de kaolin, de feldspath et de sable que nous avons eu recours et nous avons, par une série méthodique d'essais, déterminé la proportion de chacun de ces éléments qu'il convient de prendre pour arriver à une pâte de composition voisine de celle de la pâte chinoise et se transformant en porcelaine aux environs de 1350°.

La préparation de la couverte a exigé des recherches analogues; elle doit posséder les qualités suivantes : glacer à la température adoptée; posséder le même coefficient de dilatation que la pâte, pour qu'elle puisse s'y fixer sans gerçures; être bien transparente et limpide après la cuisson; il faut aussi qu'elle ait certaines propriétés physiques spéciales, par exemple qu'elle se tienne en suspension dans l'eau pour que l'émaillage puisse être effectué. La pegmatite, qui est adoptée à Sèvres pour la porcelaine dure, ne peut être utilisée : elle glace mal à 1350° et elle tressaille sur notre pâte. Il a donc fallu préparer une couverte spéciale; nous l'avons composée avec un mélange de biscuit de porcelaine nouvelle, de sable et de craie. Mais nous avons rapidement constaté qu'une couverte unique, quelles que soient ses qualités pour la porcelaine blanche, est insuffisante pour répondre aux besoins d'une fabrication aussi complexe que celle des porcelaines décorées; ainsi une couverte destinée à recevoir des émaux de moufle est peu apte à fournir des rouges de cuivre ou de beaux bleus de cobalt, parce que les couleurs céramiques sont énergiquement attaquées et transformées par les silicates en fusion. Il est donc nécessaire d'avoir à sa disposition une série de couvertes différentes. L'étude de cette question, qui a entraîné de longues recherches, est résumée dans les lignes suivantes.

2. Sur les couvertes de porcelaine et la fusibilité des silicates.

Les analyses que nous avons faites des principales couvertes employées en France et à l'étranger nous ont montré qu'elles sont toutes constituées par une combinaison de silicate d'alumine et d'autres silicates (alcalins, alcalino-terreux ou métalliques). Nous avons préparé une suite considérable de tels silicates et recherché dans le nombre ceux qui, fondant à 1350°, pourraient être utilisés comme couvertes; la marche adoptée dans nos expériences a été la suivante : le silicate

d'alumine choisi (kaolin) a été fondu avec les bases les plus usuelles; le produit de cette fusion a été broyé et fixé sur la pâte dégraissée de porcelaine nouvelle; puis on a cuit à 1350°.

COUVERTES INCOLORES.

Dans la première série de nos expériences nous avons donné à nos mélanges une composition telle que la basicité des silicates (rapport de l'oxygène de la silice à l'oxygène des bases) restât voisine de 3,60, valeur relevée par nos analyses dans la généralité des couvertes.

Le kaolin a été combiné d'abord avec une seule base, puis avec deux bases différentes.

Combinaison du kaolin avec une base. — Les silicates préparés avec le kaolin et la potasse ou la soude sont d'autant plus fusibles que le rapport de l'alcali à l'alumine et celui des bases à la silice est plus élevé; ceux qui fondent à 1350° sont très altérables, ils bouillonnent pendant la cuisson de la porcelaine et présentent d'autres défauts qui les rendent inemployables.

Avec la chaux, les silicates sont d'autant plus fusibles que le rapport de la chaux à l'alumine est plus élevé; les silicates, renfermant 1 molécule d'alumine et 2 ou 3 molécules de chaux, fondent à 1350° et se combinent bien à la porcelaine nouvelle.

La magnésie et l'oxyde de zinc n'ont pas donné de silicate fondant à la température voulue.

En groupant les bases en bases alcalines et alcalino-terreuses, on constate que, pour chaque groupe, les bases qui possèdent le poids atomique le plus élevé sont celles qui donnent le plus de fusibilité.

Combinaisons du kaolin avec deux bases. — Lorsqu'on associe deux bases de même espèce, la fusibilité est la moyenne de celle des deux silicates; elle est supérieure à la moyenne lorsqu'on associe deux bases d'espèces différentes. Les seules combinaisons, fondant à 1350°, résultent de l'association des alcalis et de la chaux; elles sont, par leur limpidité et l'ensemble de leurs qualités, préférables comme couvertes à celles qui sont exclusivement calcaires.

Dans la seconde série de nos expériences, nous avons adopté cette

combinaison, reconnue supérieure à toutes les autres (alumine, chaux, alcalis), et nous avons préparé des silicates possédant une basicité différente de celle de 3,60.

Si l'on augmente soit la silice, soit l'alumine, au détriment des autres éléments, et en conservant les mêmes proportions relatives de ces derniers, on diminue la fusibilité des silicates. Inversement, on augmente leur fusibilité en diminuant la silice ou l'alumine à l'avantage de la chaux ou des alcalis; lorsque la diminution de l'alumine a lieu au bénéfice de la silice, sans que la quantité de la chaux ou des alcalis soit modifiée, les silicates obtenus sont plus fusibles. La teneur en alumine influe donc sur la fusibilité des silicates beaucoup plus que sa teneur en silice; de telles couvertes très siliceuses sont préférables aux couvertes plus basiques; dans ces dernières, les alcalis se trouvant en présence de quantités plus considérables de bases fixes (Al_2O_3 ou CaO) sont plus facilement volatilisés, ce qui donne lieu à des bouillonnements et à des picotements.

Les valeurs extrêmes de la basicité de nos couvertes sont 3 et 5,50.

Les borates alcalins et terreux donnent des couvertes très fusibles et ne tressaillant pas; il en est de même du fluorure de calcium. Elles présentent l'avantage de mieux dissoudre les oxydes colorants et, par conséquent, de former de plus belles couvertes colorées.

COUVERTES COLORÉES.

Lorsque, dans une couverte incolore, on remplace une partie des bases par des oxydes colorants, on obtient des silicates teints dans leur masse, auxquels on donne le nom de *couvertes colorées* ou d'*émaux de grand feu*; ils sont d'un emploi fréquent dans la décoration des poteries orientales. Leur couleur dépend de la nature des oxydes employés; un même oxyde peut donner des couleurs très différentes, selon la composition du fondant auquel il est associé.

Le remplacement pur et simple des bases (de la chaux, en général) par l'oxyde colorant n'est pas possible, parce que la fusibilité du silicate est modifiée, ce qui entraîne la coulure et la tressaillure; il faut contrebalancer cet effet par une modification dans la proportion des autres éléments basiques.

Les émaux de grand feu sont utilisés de diverses façons. Leur principal emploi consiste dans la préparation des *fonds colorés*; appliqués sur des pièces préalablement peintes avec des couleurs fixes ou gravées dans la masse de la pâte, ils donnent de très beaux effets. J'ai beaucoup développé, à Sèvres, ce genre d'applications, en les variant encore par des superpositions de couvertes, notamment de fondants boraciques, qui produisent comme des coulures de laves ou des imitations de jaspes.

A côté de ces couvertes colorées, je dois citer les turquoises et les aubergines, qui diffèrent des précédentes en ce que, d'une nature très alcaline, elles se fixent toujours sur la porcelaine en donnant des craquelés; nous avons réussi à préparer ces couvertes, fondant aux environs de 1350° par la combinaison de silicates alcalino-barytiques, sans alumine, combinés aux oxydes de cuivre ou de manganèse cobaltifère.

3. Rouges grand feu, flammés et céladons.

On désigne sous le nom de *rouges de grand feu* et de *flammés*, des couvertes colorées qu'on obtient au moyen du cuivre et de ses dérivés.

Ces porcelaines ont des aspects très variés: tantôt elles sont recouvertes uniformément d'une couleur opaque, tantôt, au contraire, la couleur est transparente et brillante, tantôt enfin l'émail, au lieu d'être d'une nuance uniforme, est veiné de taches passant à toutes les variétés de violet, de bleu et même de vert, intimement fondues les unes dans les autres.

Il y a plusieurs siècles déjà, les Chinois connaissaient cette fabrication, mais il est probable qu'elle était purement empirique chez eux, car ils en ont perdu les procédés à diverses époques. Les premiers essais faits en France pour reproduire les rouges de Chine sont dus à Ebelen et Salvétat (1852); ils obtinrent, sur une porcelaine attendrie, quelques échantillons de rouge opaque qu'on peut voir encore au Musée céramique de Sèvres. Quelques années plus tard, Regnault reprit ces essais sur la porcelaine ordinaire, mais il n'obtint aucun résultat satisfaisant. Dans une période récente, divers fabricants abordèrent également ce problème avec plus ou moins de succès; mais

leurs procédés sont restés secrets et rien n'a été publié sur ce sujet depuis les Mémoires d'Elbelmen et Salvétat; la question, lorsque j'entrepris mes propres recherches, était aussi peu éclaircie qu'en 1852.

Nos premières études de laboratoire, faites sur des porcelaines de Chine, fixèrent définitivement les points suivants : la couleur rouge est due au cuivre; elle disparaît au feu des fours de Sèvres; la couverte presque incolore coule et s'accumule au pied des pièces. Par contre, à la température de cuisson de la porcelaine nouvelle, l'émail ne coule pas; il devient vert dans une atmosphère oxydante et reste rouge en présence de gaz réducteurs.

Après avoir ainsi déterminé les conditions générales de la formation du rouge, nous avons recherché la nature de la couverte à employer : un simple mélange d'oxyde de cuivre avec la couverte ordinaire ne donne, en effet, pas un beau rouge; il ne fournit qu'une couleur brunâtre sans éclat. Nous basant sur ce fait, que le cuivre donne au chalumeau à la perle de borax, en flamme réductrice, une belle coloration rouge, nous avons pensé que l'addition de ce fondant à la couverte ordinaire serait favorable : il en est ainsi en effet; mais, pour arriver à un résultat tout à fait satisfaisant, il a fallu en réalité modifier complètement le type de la couverte. Une longue série d'essais entreprise pour déterminer les rapports les plus avantageux de la silice à l'alumine et aux alcalis, ainsi que l'action de divers autres agents chimiques, a donné les résultats suivants :

1° La couverte doit être peu alumineuse;

2° Elle doit être peu calcaire et très alcaline;

3° Le plus beau rouge est obtenu avec les couvertes qui présentent le degré d'acidité le plus élevé;

4° La présence du borax est utile : il s'oppose à la tressaillure qu'occasionne l'excès des alcalis par rapport à l'alumine, et favorise le développement du rouge non seulement par les alcalis qu'il apporte, mais encore par l'acide borique lui-même qui agit comme dissolvant;

5° L'oxyde de zinc associé à la baryte donne le plus beau rouge;

6° Il est bon d'ajouter à la couverte de l'oxyde d'étain qui protège le cuivre contre l'oxydation.

C'est sur ces données que nous avons préparé nos couvertes; des

proportions convenables de pegmatite et de silice sont combinées à la chaux, à la baryte et à l'oxyde de zinc en présence de borax, puis additionnées d'oxydes de cuivre et d'étain.

La cuisson des rouges de cuivre exige des précautions spéciales : l'atmosphère du four doit être très réductrice, au commencement, résultat qu'on obtient par l'accumulation du combustible ou par la diminution du tirage; lorsqu'on juge cette première période suffisante, on élève la température et on prend toutes les dispositions nécessaires pour que la fin de la cuisson ait lieu en atmosphère neutre. L'emploi d'un appareil à analyser les gaz est indispensable, dans cette opération, jusqu'à ce qu'on ait acquis une expérience suffisante pour ces diverses manœuvres.

Telles sont les règles générales suivies à la Manufacture de Sèvres de 1882 à 1887; depuis leur publication, elles ont été adoptées par l'industrie privée, qui produit aujourd'hui couramment des rouges de grand feu aussi beaux que ceux de la Chine.

Sous quelle forme le cuivre existe-t-il dans ces couvertes? En quoi diffèrent le rouge opaque, le rouge transparent et les couvertes flammées? La question n'est pas tranchée absolument, mais certains points sont définitivement acquis.

Il me paraît probable que le rouge est dû au cuivre métallique lui-même et non au protoxyde de cuivre, comme on le pense généralement: il est difficile d'admettre, en effet, que cet oxyde ne passe pas à l'état métallique dans les conditions d'énergique réduction qui sont adoptées et à la température élevée qui est nécessaire. Si ce cuivre se trouve à ce moment en présence d'une couverte appropriée, il s'y dissoudra et, la dissolution restant complète par un refroidissement très lent, on obtiendra un rouge transparent. Si, au contraire, la couverte n'a pas la composition voulue, le cuivre se précipitera par le refroidissement et donnera naissance au rouge opaque. (Ces phénomènes sont du même ordre que ceux qu'on a observés avec l'or métallique; l'analogie est encore frappante dans le cas suivant: comme l'or, le cuivre reste fréquemment dissous dans la couverte, à l'état incolore, et, si on le réchauffe ultérieurement à une température peu élevée, il reprend sa couleur rouge.)

Quant aux flammés, on peut se rendre compte de leur formation de la manière suivante : si, pendant la fin de la cuisson ou la période de refroidissement, l'air pénètre dans certaines parties du four, le cuivre sera oxydé à l'endroit frappé; il verdira ou il bleuira donc; l'émail continuant à couler, puisqu'il est extrêmement chaud, entraîne dans sa masse ces parties oxydées qui se fondent dans le reste et donnent ainsi naissance aux flammés. (Il est inutile d'ajouter que cette explication des flammés s'applique aussi bien au protoxyde de cuivre qu'au cuivre lui-même.)

Céladons. — Cette couverte, l'une des plus délicates de la palette chinoise, est d'un vert bleuâtre très harmonieux et est principalement employée sur des porcelaines gravées, où elle joue le rôle d'émail ombrant.

Les conditions dans lesquelles le céladon est obtenu sont identiques à celles qui donnent naissance au rouge de cuivre; l'élément colorant est un silicate de fer au minimum d'oxydation. Le meilleur résultat obtenu a été atteint par l'emploi d'une couverte exclusivement calcaire, dans laquelle le fer a été introduit à l'aide et sous la forme d'une argile ferrugineuse (terre de Dreux rouge).

Une observation curieuse a été faite dans les cuissons de céladon: lorsqu'on dispose dans une même gazette des céladons et des objets émaillés pour rouge, les premiers sortent fréquemment du four colorés en rouge par le cuivre qui s'est volatilisé et qui a une grande tendance à se fixer sur la couverte ferrugineuse. On pourrait baser sur ce fait une fabrication de rouges particuliers.

4. Bleu sous couverte.

Le décor en bleu sous couverte remonte, chez les Chinois, à l'origine de la fabrication de la porcelaine : les emblèmes, les figures allégoriques, les inscriptions de toute nature qui ornent leurs vases sont peints avec ce bleu, qui est considéré par eux comme le plus beau mode de décoration et qu'ils appliquent sur leurs objets les plus précieux; on le trouve, d'ailleurs, sur presque toutes les poteries orientales où il est fréquemment associé aux émaux et aux craquelés.

Ce bleu a été naturellement l'objet de nombreuses recherches en

Europe, mais il suffit de comparer les produits obtenus, avec ceux de l'Orient, pour constater qu'ils diffèrent beaucoup les uns des autres. Les décors des Chinois et des Japonais sont d'une netteté parfaite, les contours des figures, les linéaments les plus déliés des caractères de leurs inscriptions apparaissent avec une pureté absolue; sur nos porcelaines, les contours sont nuageux, le dessin paraît vague, la couleur effluie sur le blanc.

Quant aux tons eux-mêmes, tandis que sur les poteries orientales ils varient du bleu de ciel le plus pur au violet et au bleu gris, ils sont sur les nôtres d'un bleu violeté uniforme, riche lorsqu'il est intense, grisâtre et terne dès qu'il est atténué.

J'ai pensé qu'il y aurait intérêt à doter notre palette de ces beaux bleus de Chine et j'ai entrepris des recherches pour déterminer leur nature, leur composition et leur mode d'application.

Pour établir la nature de la matière colorante, on a dépouillé, aussi bien que possible, des porcelaines chinoises de leur couverte et enlevé la couleur ainsi mise à nu : l'analyse n'y a décelé que du cobalt, quelquefois associé à du manganèse, comme le faisait prévoir la composition des cobalts employés en Chine.

Ce point fixé, on a appliqué sur de la porcelaine dure ordinaire de Sèvres, crue et dégourdie, les diverses combinaisons cobaltiques employées en céramique et après émaillage on a cuit au grand feu en atmosphère réductrice et en atmosphère oxydante; à la sortie du four tous les échantillons ont présenté le même aspect : le ton est bleu violacé, sans éclat, et la couleur est entourée d'une auréole qui enlève toute netteté aux traits. En présence de ce résultat, il m'a paru intéressant de voir comment se comporteraient, dans les mêmes conditions, des porcelaines chinoises, bleues; l'expérience a prouvé qu'elles se transforment d'une façon identique : elles ont pris le même ton violâtre et l'aspect nuageux. Le bleu de Chine est donc altéré dans les conditions de la fabrication des porcelaines françaises.

Il paraissait vraisemblable, dès lors, que cette altération est due à l'élévation excessive de la température; pour le prouver, on a appliqué les combinaisons cobaltiques non plus sur du dégourdi de porcelaine dure, mais bien de porcelaine nouvelle, et l'on a cuit à 1350°. L'expérience a été concluante : les peintures exécutées avec l'aluminate

et le silicate de cobalt ont conservé leur ton bleu avec toute sa pureté et toute la finesse et la netteté des traits du dessin. La question était donc résolue. Mais nous n'avons pas tardé à constater que la température, malgré son rôle capital, n'est pas le seul élément dont il faille tenir compte : si l'on trace des dessins sur de la porcelaine dégourdie, avec de l'aluminate de cobalt, et si l'on applique de la couverte sur une partie seulement de ces dessins, on observe, après une cuisson prolongée, que le bleu conserve son ton et sa fixité aux endroits non émaillés, mais qu'il est plus violet et moins stable aux endroits recouverts d'émail. La couverte exerce donc une action spéciale sur le bleu ; il est probable que l'aluminate de cobalt en contact prolongé, à une haute température, avec le silicate alcalino-calcaire en fusion, est attaqué et transformé en silicate double de cobalt et d'alcalis ou de chaux, qui est d'un bleu violet. Cette observation nous a portés à étudier l'action sur le bleu des divers éléments qui entrent dans la composition des couvertes : nous avons constaté que les couvertes très calcaires altèrent le bleu et le font violetter, qu'au contraire les bases alcalines conservent la couleur pure, qu'enfin il est essentiel que le bleu reste le moins longtemps possible soumis à l'influence de la couverte en fusion ; il faut donc employer une couverte qui ne glace bien qu'à la fin de la cuisson.

Nous sommes arrivés à ce résultat avec des mélanges de pegmatite, de sable et de craie dans lesquels la proportion de la silice et des alcalis est plus élevée que dans la couverte normale, tandis que la chaux y est notablement diminuée ; le degré de fusibilité voulu est obtenu par la diminution de l'alumine.

En résumé, pour décorer la porcelaine en bleu sous couverte à la façon des Chinois, il convient d'employer l'aluminate ou le silicate de cobalt, de peindre sur dégourdi et d'émailler avec une couverte très siliceuse renfermant le plus d'alcalis possible : on donne à cette couverte le ton des porcelaines orientales par une légère addition de fer et de cobalt.

5. Sur les craquelés.

On désigne sous le nom de *craquelés* des porcelaines dont la couverte est fendillée d'une façon régulière, de façon à former sur la pièce

une sorte de réseau, composé tantôt de lignes brisées très distantes les unes des autres, tantôt de lignes régulières et rapprochées les unes des autres; dans ce dernier cas, il ressemble à des écailles de poisson, ce qui a fait donner le nom de *truitées* à ce genre de porcelaines, très appréciées des céramistes.

Le craquelé est dû à une différence entre le coefficient de dilatation de la couverte et celui de la pâte sur laquelle elle est appliquée; il résulte de ce que la couverte fondue à la surface de la pièce ne prend pas, pendant le refroidissement, le même retrait qu'elle.

Lorsqu'on retire du feu des porcelaines incomplètement cuites, on observe que le refroidissement détermine des fentes (tressaillures) dans la couverte; si l'on prolonge l'action de la chaleur, ces accidents s'atténuent peu à peu et finissent par disparaître complètement. L'accord s'en fait petit à petit entre la pâte et la couverte: les éléments divers qui composent la pâte se sont combinés, et, à mesure que cette combinaison s'est effectuée, son coefficient de dilatation s'est modifié jusqu'à ce qu'il soit devenu exactement celui de la couverte.

Il serait erroné de penser d'après cela qu'on obtiendrait du craquelé en cuisant les porcelaines incomplètement; à ce moment, sans doute, on aurait des tressaillures plus ou moins régulières, mais la combinaison des éléments est incomplète, et l'équilibre moléculaire y est si instable que la rupture des pièces serait certaine après le refroidissement. Il faut, avant tout, que la vitrification normale de la pâte soit obtenue, il n'y a pas de porcelaine sans cela. C'est donc un désaccord entre la pâte et la couverte qu'il faut réaliser, tout en produisant de la porcelaine. On peut atteindre ce résultat, soit en modifiant la pâte et conservant la couverte normale, soit en conservant la pâte normale et modifiant la couverte: c'est la seconde méthode que nous avons adoptée. L'augmentation pure et simple d'un des éléments, fusible ou réfractaire, de la couverte doit être rejetée, car, dans l'un et l'autre cas, la fusibilité est modifiée et la couverte ne glacera plus au moment voulu. Ce sont donc tous les éléments dont il faut modifier les rapports; il n'existe malheureusement aucune donnée sur les relations qui existent entre la composition des silicates et leur coefficient de dilatation, et ces recherches sont absolument empiriques; elles exigent plus de patience

que d'autres qualités. En voici les résultats : pour obtenir un craquelé bien régulier et bien glacé sur la porcelaine nouvelle, il faut préparer une couverte très siliceuse et assez alcaline, mais peu calcaire et peu alumineuse.

8. Couleurs de mouffes.

Les couleurs de mouffes employées sur les porcelaines européennes consistent essentiellement en substances métalliques, oxydes, silicates, etc., *mêlées à une petite quantité* de fondants; elles sont opaques et douées d'une grande intensité. Celles des Orientaux consistent, au contraire, en colorants *dissous dans une forte proportion* de fondants; ce sont des verres ou plutôt des cristaux colorés : on leur donne fréquemment le nom d'*émaux*. Leur transparence, lorsqu'ils sont fixés sur la porcelaine, permet à la lumière de s'y jouer, de s'y réfléchir, et d'exercer ainsi sur l'œil une impression plus vibrante que nos couleurs. Comme ces émaux sont peu intenses par eux-mêmes, il faut les employer sous une assez grande épaisseur, ce qui donne aux produits orientaux un caractère spécial : les modèles y sont presque inconnus, la *peinture* y est remplacée par la *décoration*.

Or ces émaux si brillants et si riches d'aspect ne peuvent pas être appliqués sur la porcelaine dure; lorsqu'on s'en sert, on constate qu'ils se détachent après la cuisson de l'objet sur lequel ils ont été fixés, en en arrachant même des fragments; il y a entre les deux matières une différence de propriétés physiques et chimiques telle, que leur union est impossible. Il n'en est plus de même avec la porcelaine nouvelle : cette propriété est due à sa richesse plus grande en silice et à sa proportion moindre d'alumine.

La composition des émaux est très variable; elle doit être réglée d'après la nature de la matière à laquelle ils sont destinés, parce qu'il faut non seulement qu'ils y adhèrent, mais encore qu'ils s'y fixent sans gerçures ni tressailures, ce qui ne peut être obtenu que grâce à l'identité des coefficients de dilatation. Nous avons tout d'abord espéré pouvoir utiliser les émaux qu'on prépare dans le commerce pour la verrerie ou la faïence; mais l'expérience a prouvé qu'aucun ne possède les propriétés voulues.

Les fondants des émaux sont généralement des silicates ou des borosilicates de plomb, quelquefois additionnés de chaux. Nous avons reconnu qu'il est indispensable, pour éviter la tressaillure, de rapprocher leur composition de celle de la pâte, c'est-à-dire d'y adjoindre une certaine quantité d'alumine : ce résultat a été obtenu, soit avec un mélange de pegmatite, de silice, d'acide borique et de minium, soit avec un mélange de kaolin, de sable, de craie et de minium. Dans l'un ou dans l'autre cas, on fond le mélange pour le transformer en cristal; après refroidissement, on broie le produit de la fonte et on le combine à la matière colorante; on obtient ainsi des émaux rubis, jaunes, bleus et verts de toute beauté. Les émaux opaques sont préparés avec les mêmes fondants auxquels on ajoute de l'oxyde d'étain; ce blanc est utilisé soit pour peindre en camaïeu sur des fonds colorés, soit pour obtenir des reliefs qu'on recouvre ensuite d'émaux colorés.

Les émaux et les fondants plombifères peuvent aussi être employés comme de véritables couvertes; ils donnent ainsi une sorte de porcelaine tendre sur laquelle les couleurs et les émaux colorés prennent un velouté remarquable.

III. — PORCELAINE TENDRE.

Sur la *porcelaine tendre* (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 433. — *Céramique*, 10 mars 1888). (En collaboration avec M. Dutsilly.)

La porcelaine tendre a été découverte en France au ^{xvii}^e siècle; elle porta successivement le nom de *porcelaine française* et celui de *porcelaine de Sèvres*; aujourd'hui on la désigne quelquefois sous le nom de *porcelaine artificielle*. Elle fut fabriquée d'abord à Rouen, puis à Saint-Cloud, à Lille, à Chantilly, à Mennecey, à Sceaux, à Tournay, à Vincennes et, en 1756, à Sèvres. Après la découverte du kaolin, à Alençon et à Saint-Yrieix, la Manufacture royale de Sèvres, qui, la première en France, fabriqua la porcelaine dure, produisit concurremment les deux matières; à partir de 1800, elle renonça à la porcelaine tendre. Diverses tentatives ont été faites, depuis, pour y reprendre cette fabrication; sous l'administration de Regnault notamment, un assez grand nombre de pièces y ont été obtenues, mais des succès nom-

breux, d'autres préoccupations, ont porté ailleurs les efforts des savants de la Manufacture, qui, depuis 1870, abandonna ces recherches. J'ai tenté à mon tour de combler une lacune qu'on a souvent regrettée.

L'intérêt que présente la porcelaine tendre réside tout entier dans la pureté de sa couverte et la beauté des couleurs qui la décorent; condamnée depuis longtemps au point de vue des emplois domestiques et remplacée par la porcelaine dure, elle reste, au point de vue artistique, infiniment supérieure à cette dernière.

Je rappelle rapidement les différences qui existent dans la nature et la composition des deux porcelaines. La porcelaine dure est produite avec une argile blanche, le kaolin, à laquelle on associe du feldspath, qui agit comme fondant pour lui donner sa transparence et sa solidité; la couverte de cette pâte est préparée avec ce même feldspath. Tous ces éléments sont fournis directement par la nature.

La porcelaine tendre est, au contraire, une matière artificielle : sa pâte et sa couverte sont fabriquées avec des combinaisons préparées dans le laboratoire du chimiste. Comme les couleurs céramiques ont la même nature et la même fusibilité que la couverte (le vernis) de la pâte tendre, elles s'unissent intimement à elle et la pénètrent, tandis qu'elles ne peuvent que se fixer à la surface de la roche beaucoup plus dure qui constitue l'épiderme de l'autre porcelaine : de là la différence caractéristique des deux sortes de peintures.

L'ancienne porcelaine tendre était préparée avec une fritte (composée de sable, d'alcalis, d'alun et de gypse), que l'on additionnait de marne et de craie; les pièces cuites en biscuit, c'est-à-dire non émaillées, étaient recouvertes d'un vernis plombifère. C'est donc une sorte de verre dont la vitrification est imparfaite, recouvert d'un vernis analogue au cristal.

Cette fabrication a toujours été d'une réussite extrêmement délicate; fréquemment on n'obtenait qu'un rendement de 10 pour 100 des pièces préparées. J'ai cherché à établir la cause de ces succès si nombreux et j'ai tout d'abord répété les expériences de mes prédécesseurs; cette étude a montré que, si l'irrégularité des matières premières employées, notamment des marnes, et les difficultés inhérentes à la cuisson sont l'occasion de beaucoup d'accidents, c'est la préparation des frites qui doit être considérée comme leur cause essentielle.

Les analyses qui en ont été faites par Regnault, par Salvétat et récemment par nous-mêmes, prouvent, en effet, que leur composition variait dans des limites considérables; ce résultat doit être attribué aux différences de la température à laquelle elles étaient exposées, différences qui, entraînant par volatilisation des quantités variables d'alcalis, donnent lieu à la formation de silicates très divers, que l'eau et l'air attaquent inégalement.

Ces considérations nous ont portés à baser la fabrication de notre pâte, non plus sur un mélange indéterminé, comme on le faisait autrefois, mais sur un silicate bien défini, et dont les éléments fussent combinés de façon à réduire à son minimum l'action altérante de l'air et de l'eau. Pour la composition de ce silicate, l'indécision résultant des analyses nous a fait renoncer à l'idée de les prendre comme guide de nos recherches, et nous avons adopté comme point de mire la faculté que doit avoir la porcelaine tendre d'accepter sans tressaillures et sans défauts l'émail bleu, connu sous le nom de *turquoise*, émail de composition fixe et que l'on peut considérer comme l'une des caractéristiques de la porcelaine du XVIII^e siècle. Nous avons vu par nos premiers essais que la quantité d'alcalis, dans la pâte, doit osciller entre 4 et 6 pour 100; au delà de cette limite, la pâte devient trop fusible; la proportion d'alumine ne doit pas dépasser 3 à 4 pour 100; au delà la pâte ne supporte plus la turquoise. Ces conditions éliminent l'emploi du feldspath qui se présente à l'esprit tout d'abord; en effet, cette roche renferme plus d'alumine que de potasse; d'autre part, en prenant ainsi toute l'alumine dans le feldspath, on se prive de la possibilité d'employer, pour compléter la pâte, l'argile, seule matière plastique connue. Les tentatives faites pour introduire les alcalis dans la pâte, au moyen d'autres substances, insolubles, riches en potasse ou en soude, comme, par exemple, la cryolithe, ont également donné de mauvais résultats.

Nous avons donc renoncé à l'emploi des roches naturelles et nous avons cherché, parmi les verres connus, ceux dont la composition et la stabilité se rapprochent le plus du type voulu; nous nous sommes arrêtés au choix d'un verre très siliceux, dont la préparation a été indiquée par Stas, qui renferme, à côté de la silice, de la soude, de la potasse et de la chaux.

Ce verre, après broyage, est mélangé de sable, de craie et de 6 à

7 pour 100 d'argile de Dreux, quantité suffisante pour le façonnage, grâce à l'extrême plasticité de cette argile.

La cuisson, qui a lieu aux environs de 1300°, doit être surveillée avec grand soin. Entre le moment où la vitrification de la pâte commence et celui où la fusion est complète, il s'écoule un temps assez court; comme les matières réfractaires se trouvent en très petites quantités dans le mélange, elles ne peuvent jouer que faiblement le rôle qu'elles remplissent dans la cuisson de la porcelaine dure, maintenir les pièces et s'opposer à leur déformation : aussi est-on obligé de les soutenir et de les emboîter dans des supports qui épousent strictement leurs formes et suivent le mouvement du retrait. Une des difficultés de la cuisson consiste à éviter l'enfumage : on sait que les gaz qui se trouvent en contact avec des substances poreuses comme la terre à porcelaine sont absorbés et condensés par elles; ils se dégagent par une élévation suffisante de la température; mais lorsque la vitrification a lieu avant qu'ils aient pu s'échapper, ils restent emprisonnés dans sa masse et, s'ils sont riches en carbone et que l'atmosphère ne soit pas assez oxydante pour compléter leur combustion, la pâte enferme dans sa masse vitrifiée des particules de charbon qui la colorent en gris; elle est *enfumée* et perd toute sa valeur. Il faut donc prendre toutes les mesures nécessaires pour que la combustion des gaz soit complète et que la flamme soit oxydante avant d'entrer dans le laboratoire où se trouvent les pièces. L'analyse des gaz, au moyen d'appareils analogues à celui de M. Orsat, est du plus grand secours dans ces opérations.

Si l'on observe toutes les précautions indiquées, on obtient ainsi un biscuit bien blanc et d'une belle transparence; il accepte très bien et sans tressaillures la turquoise, le vernis et les couleurs de pâte tendre.

L'expérience permettra sans doute d'améliorer ce procédé, mais j'estime que ses bases resteront définitives, parce qu'elles sont fondées sur des données scientifiques résultant d'expériences précises et faites avec des composés définis.

IV. PORCELAINES DURES.

1. Sur le bleu de Sèvres (*Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 435; 1883).

On prépare ce bleu en frittant la pegmatite avec de l'oxyde de cobalt, en appliquant la couleur sur les porcelaines préalablement cuites, et cuisant une seconde fois au grand feu.

Lorsque les choses se passent normalement, on retire du four des pièces d'un bleu violacé, transparent et velouté, qui est considéré comme l'un des plus beaux produits de l'art céramique. Malheureusement il n'en est pas toujours ainsi et les accidents auxquels cette fabrication donne lieu sont fréquents.

Le plus grave d'entre eux, connu sous le nom de *grésillé*, a été déjà signalé par Brongniart, mais la cause en était restée inconnue et elle était récemment encore si peu déterminée qu'on avait renoncé à la chercher, la considérant comme une sorte de nécessité fatale. Sur les pièces grésillées, l'émail, au lieu d'être uni et glacé, est traversé d'une multitude de petits trous qui rendent sa surface absolument raboteuse; l'accident est irréparable : une nouvelle cuisson, l'application d'une seconde couche de bleu ne le font pas disparaître. On l'a attribué à des causes diverses : l'action d'un excès d'air, d'une proportion trop forte d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone, de la vapeur d'eau, d'une température excessive, etc. J'ai vérifié successivement ces hypothèses et j'ai constaté expérimentalement qu'aucune d'elles ne rend compte des faits signalés.

Après un grand nombre de nouveaux essais infructueux, j'ai observé que, lorsqu'on introduit, dans le creuset où l'on cuit le bleu au laboratoire, une substance organique, du bois, du gaz d'éclairage, des hydrocarbures, ces corps agissent instantanément et transforment la couverte en une surface grise, boursoufflée, tout à fait analogue au grésillé. C'est donc un phénomène de réduction, qui entraîne la volatilisation de certains éléments de la couverte et l'altère par conséquent dans sa constitution intime. Ces faits constatés, j'ai recherché quelle pouvait être sur le bleu l'influence des gaz de la combustion dans les grands fours de la Manufacture et je n'ai pas tardé à voir que le bleu est par-

fait dans tous les endroits où la flamme circule rapidement, qu'il est au contraire grésillé partout où, l'appel étant moindre, il y a remous de gaz et accumulation de produits incomplètement brûlés. Ces derniers endroits sont ce qu'on appelle les *flancs* du four; les bons endroits sont indiqués par les lignes qui, partant de l'ouverture intérieure des alandiers, rejoignent les ouvreaux du globe.

Le remède était dès lors indiqué: il fallait ne placer les pièces destinées au bleu que dans les endroits où la circulation des gaz est rapide et suivre la cuisson par des analyses fréquentes des produits de la combustion, de façon à pouvoir, en présence d'une proportion d'oxygène insuffisante, augmenter le tirage ou l'entrée de l'air.

Mais ces artifices, quoique d'une réussite absolument certaine, m'ont paru insuffisants, puisqu'ils ne permettent d'utiliser qu'une partie des fours pour le bleu: le vrai remède consiste dans l'emploi d'appareils perfectionnés, de fours dans lesquels la circulation est uniforme et régulière: ce sont les fours à flammes renversées que j'ai signalés au commencement de cette Notice; dans ces appareils, il n'y a pas de remous, et les gaz n'y séjournent en aucun endroit. Depuis je les ai appliqués à la fabrication des bleus au grand feu: aucun grésillement n'a plus été constaté; tandis qu'autrefois un tiers de la production était perdu, il n'y a plus aucun déchet.

2. Sur la couverte émaille (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 418 et 429. — *Géologie*, mars 1886) (En collaboration avec M. Dutailly).

On désigne sous ce nom un émail de grand feu dont la couleur brun rouge et l'aspect général rappellent la substance commerciale qui provient de la carapace de certaines tortues marines.

Lorsque cet émail est bien transparent et de la nuance voulue, il est très apprécié; le grand vase qui figure dans la salle Louis XIII au Louvre en offre un des types les plus parfaits; malheureusement, la réussite en est assez incertaine: il n'est pas rare de voir se manifester, après un temps quelquefois très long, des tressaillures qui peuvent entraîner la fêlure des pièces (c'est notamment le cas du vase du Louvre).

Nous avons cherché à déterminer la cause de ces accidents et à préparer une couverte dont l'emploi fût plus certain.

La préparation de l'écaïlle, due à Brongniart, était faite avec un mélange de pegmatite, de terre d'ombre, de colethar et de manganèse.

Nous avons montré que la cause des accidents signalés est due à l'extrême basicité et à l'alcalinité de cette couverte; après de nombreux essais, nous avons pris le parti d'éviter la présence des alcalis, et nous nous sommes arrêtés à un mélange de sable, de kaolin, de colethar et de manganèse; dans cet émail, le rapport de la silice à l'alumine est le même que dans la pegmatite, dont il ne diffère en somme que par la substitution des oxydes de fer et de manganèse aux bases alcalines et alcalino-terreuses.

3. Sur l'émail bleu et noir et ses applications (*Bulletin de la Société chimique*, t. XLIX, p. 425, et *Génie civil*, mars 1888).

Parmi les couleurs usitées dans la décoration de la porcelaine, il n'en est pas de plus employées que celles qui dérivent du cobalt; mais, tandis que sur les produits de l'Orient, les bleus varient depuis le bleu de ciel jusqu'au bleu gris, le seul émail couramment appliqué en Europe est celui qui est connu sous le nom de *bleu de Sèvres*, dont l'emploi d'ailleurs est limité aux fonds; on ne l'utilise pas pour la peinture des ornements, des fleurs ou des figures, parce que les dégradations de ce bleu ont un ton faux et désagréable et qu'il émet des vapeurs colorées, sur le blanc de la porcelaine.

J'ai préparé un bleu spécial, par le frittage de la pegmatite avec du cobalt, du manganèse et du fer; on lui a donné le nom de *bleu-noir* parce que, dans les tons foncés, il donne en effet un véritable noir; dans les tons plus clairs, il est d'un bleu grisâtre, très doux, s'harmonisant bien avec le blanc de la porcelaine et doué de la propriété de conserver sa nuance à la lumière artificielle.

On l'a employé avec succès pour obtenir les fonds bleus *fouettés* des Chinois, et des peintures décoratives qui, avec quelques rehauts de bleu foncé et d'ors, produisent de beaux effets.

PUBLICATIONS ET OUVRAGES DIVERS.

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de 1878 (*Rapport fait au nom du jury international*); 1 vol. gr. in-8° (1).

La manufacture nationale de Sèvres (1879-1887); 1 vol. gr. in-8°.

Recherches sur la porcelaine (en commun avec M. Dutaillly).

Notes techniques sur la fabrication de la porcelaine nouvelle (en commun avec M. Vogt).

Collaboration au *Dictionnaire de Chimie* de WURTZ.

Collaboration au *Bulletin de la Société chimique de Paris*.

Rapports et propositions faits au *Conseil municipal de Paris et au Conseil général de la Seine*.

Sur diverses questions d'hygiène.

Sur l'utilisation et l'épuration des eaux d'égout.

Sur l'assainissement des cimetières.

Sur la question de la voirie de Bondy.

Sur la question des Enfants assistés.

Sur le droit des pauvres.

Sur la construction des bâtiments pour les malades à l'hôpital Saint-Antoine.

Sur l'organisation d'un service médical dans les écoles de la ville de Paris.

Sur l'organisation de la Caisse des écoles de la ville de Paris.

Sur la création de bourses de voyage pour l'École des Hautes Études.
Etc., etc.

(1) C'est à la suite de ce Rapport, et, conformément aux propositions développées par M. Lauth, que l'École de Physique et de Chimie a été créée à Paris.

DISTINCTIONS HONORIFIQUES.

1854. Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie de Strasbourg.
1865. Médaille de 1^{re} classe (Société industrielle de Mulhouse).
1867. Membre *correspondant* de la Société industrielle de Mulhouse.
1867. Médaille de platine (Société d'Encouragement).
1867. Médaille d'or (Exposition universelle de Paris).
1873. Grand diplôme d'honneur (Exposition universelle de Vienne).
1876. Membre du Conseil de surveillance de l'Assistance publique.
1878. Membre du jury et rapporteur de la classe 47 (Produits chimiques) (Exposition universelle de Paris).
1878. Chevalier de la Légion d'honneur.
1878. Membre de la Commission supérieure pour l'aménagement et l'utilisation des eaux, près le Ministère des Travaux publics (délégué par le Conseil général de la Seine).
1880. Membre du Conseil de perfectionnement du Conservatoire des Arts et Métiers.
1881. Officier d'Académie.
1882. Membre du Conseil de perfectionnement de l'École de Physique et de Chimie de Paris.



1883. Président du groupe IV et du jury de la classe 29 (Céramique)
(Exposition universelle d'Amsterdam).
1883. Président de la Société chimique de Paris.
1883. Officier de la Légion d'honneur.
1884. Officier de l'Instruction publique.
1884. Président du jury de la Céramique à l'Exposition des Arts industriels de Paris.
1887. Administrateur honoraire de la Manufacture nationale de Sèvres.
1889. Président des Comités et du jury de la Céramique (classe 20)
(Exposition universelle de Paris).
1891. Président des Comités de la Céramique (Exposition de Moscou).

En 1890, M. Lauth a été présenté en seconde ligne à l'Institut, Académie des Sciences (comme académicien libre).